

Simulation von Hysterese in Ferroelektrika

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Harsimar Sahota

Von der Fakultät III
– Prozeßwissenschaften –
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
– Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss :

- Vorsitz : Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner
1. Gutachter : Prof. Dr.rer.nat. Dr.h.c. Ingo Müller
2. Gutachter : Prof. Dr.rer.nat. Wolfgang H. Müller

Tag der wissenschaftlichen Aussprache : 15.03.2005

Berlin 2005

D 83

Meinen Eltern

Dank

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Thermodynamik an der Fakultät III-Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin entstanden.

Ich möchte mich zuallererst bei Herrn Prof. Dr. Müller für die Überlassung des interessanten Themas und die umfassende Betreuung und Unterstützung bedanken. Insbesondere schätze ich die von großer Qualität und Freiheit geprägte Atmosphäre in seiner Gruppe.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang H. Müller danke ich für die rasche Übernahme des Ko-referats. Für den Vorsitz im Promotionsausschuß möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Manfred H. Wagner bedanken.

An dieser Stelle möchte ich mich auch für die stets unkomplizierte und freundliche Zusammenarbeit bei allen Kollegen bedanken, die zur Zeit in der Gruppe arbeiten und bei denjenigen, die bereits ausgeschieden sind. Sie haben zusammen mit Prof. Dr. Müller erst die angenehme und lehrreiche Arbeitsatmosphäre ermöglicht, die ich sehr genossen habe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Phänomenologie von Ferroelektrika	6
2.1	Eigenschaften der Elementarzellen	6
2.2	Entstehung von Hysteresen	10
3	Modelle für Ferroelektrika in der Literatur	13
4	Modell für ein ferroelektrisches Material	18
4.1	Basiselement des Modells	18
4.2	Potentielle Energie und Übergangswahrscheinlichkeiten	22
4.3	Zusammenfassung der Gleichungen	25
5	Numerische Simulationen von Hysteresen	26
5.1	Polarisations- und Schmetterlingshysterese	27
5.2	Einfluß der Temperatur	29
5.3	Ratenabhängigkeit	29
5.4	Konstante mechanische Belastung	30
5.5	Zyklische mechanische Belastung bei konstantem elektrischen Feld.	31
5.6	Relaxation	33
5.7	Kombinierte mechanische und elektrische Belastung	34

6	Zweiachsig Belastung	36
6.1	Modifizierung des eindimensionalen Modells	37
6.2	Ratengleichung für den Deformationsgradienten	38
6.2.1	Änderung der Orientierung	41
6.2.2	Verteilungsfunktion der Orientierungen	41
6.2.3	Längenänderung	42
6.3	Zusammenfassung der Gleichungen	43
6.4	Hysteresen unter zweiachsiger Belastung	45
6.5	Anmerkungen zum zweidimensionalen Modell	49
7	Energiebilanz	50
7.1	Eindimensionales Modell	50
7.2	Zweidimensionales Modell	54
8	Experimente	56
9	Zusammenfassung und Ausblick	59
A	Numerische Berechnung der Hysteresen	61
A.1	Eindimensionaler Fall	61
A.2	Zweiachsig Belastung	63

Kapitel 1

Einleitung

Ferroelektrische Materialien weisen ein thermisch, elektrisch und mechanisch gekoppeltes Verhalten auf, das zusätzlich hysteresebehaftet ist. Die Temperatur, ein von außen angelegtes elektrisches Feld und eine mechanische Belastung bestimmen den Zustand eines Ferroelektrikums, der durch seine Polarisierung und seine Länge charakterisiert ist. Am weitesten verbreitet sind die ferroelektrischen Stoffe *PZT* (Blei-Zirkonium-Titanat) und *BaTiO₃* (Bariumtitanat), die u.a. auch als Basis für weitere ferroelektrische Materialien verwendet werden. Diese finden heutzutage breite Anwendung in Aktoren und Sensoren in den verschiedensten Bereichen. Beispielsweise wird mit solchen Aktoren die Meßspitze eines Rasterelektronenmikroskops räumlich positioniert, sie fungieren als Ultraschallgeber in Echoloten oder in Diagnosegeräten zur Materialprüfung. Ferner werden Kräfte und Beschleunigungen gemessen und selbst in alltäglichen Anwendungen wie Feuerzeugen oder Plattenspielern finden Ferroelektrika Verwendung. Oft wird in Beschreibungen für solche Anwendungen die Bezeichnung *ferroelektrisch* nicht verwendet, vielmehr spricht man von *piezoelektrischen* Aktoren und Sensoren, da der lineare piezoelektrische Effekt genutzt wird, der eine Eigenschaft der Ferroelektrika darstellt. Hierbei erreicht man eine simultane lineare Änderung der Länge und der Polarisierung des Materials beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes und/oder einer mechanischen Belastung.

Das nichtlineare hysteretische Verhalten von ferroelektrischen Stoffen wird durch einen Umpolungsvorgang verursacht, der bei genügend hohen Belastungen einsetzt. Dabei ist es möglich die Polarisierung des Stoffes dauerhaft umzukehren. Zusätzlich wird der Vorgang durch eine vergleichsweise große Längenänderung begleitet. Die erreichbaren Dehnungen durch den piezoelektrischen Effekt liegen in der Größenordnung von 0,1%, während der Umpolungsprozeß Dehnungen bis zu 0,9% liefern kann [39], einige neuere Einkristalle sind in der Lage ca. 1,7% aufzuweisen [12]. Die Fähigkeit zur Umkehr der Polarisierung wird in sog. NVFRAM (non-volatile ferroelectric random-access

memory) Speicherchips [13] angewendet, um Daten ohne permanente Spannungsversorgung speichern zu können. Die größere Längenänderung während der Umpolung eröffnet die Möglichkeit die Aktoreigenschaften besser auszunutzen [5]. Die Mechanismen für den piezoelektrischen Effekt und den Umpolungsvorgang werden im nächsten Abschnitt detaillierter erörtert.

Motiviert durch die Modellierung von Formgedächtnislegierungen in [36], die ein ähnliches hysteresehaftetes thermo-mechanisches Verhalten zeigen, wird in dieser Arbeit ein eindimensionales Ersatzmodell vorgestellt, welches das komplexe Verhalten von ferroelektrischen Stoffen qualitativ simulieren kann. Insbesondere können alle äußeren Lasten, gegeben durch die Temperatur, das elektrische Feld und der mechanischen Belastung, simultan als Funktionen der Zeit implementiert werden. Als Ergebnis wird die Polarisierung und die Länge der ferroelektrischen Probe als Funktion der Zeit ausgegeben.

In Kapitel 2 wird die Eigenschaften von Elementarzellen in einem ferroelektrischen Material beschrieben, wobei wir uns, ohne Einschränkung der Allgemeinheit, auf das Ferroelektrikum $BaTiO_3$ konzentrieren. Mittels der Eigenschaften beschreiben wir anschließend die Entstehung von Hysteresen und besprechen den Mechanismus für den ferroelektrischen Umpolungsprozeß.

Das Kapitel 3 gibt eine Auswahl von Modellen für Ferroelektrika in der Literatur wieder. Wir gehen dabei nicht ins Detail, sondern geben die grundsätzliche Idee und die Fähigkeiten der Modelle an, insbesondere interessieren in diesem Zusammenhang die modellierbaren Belastungsfälle. Zum größten Teil handelt es sich um phänomenologische Beschreibungen.

In Kapitel 4 beschreiben wir unser eindimensionales Ersatzmodell, indem wir die Eigenschaften der Elementarzellen durch Angabe einer physikalisch motivierten potentiellen Energie darstellen und den Umpolungsvorgang als Überwindung von Energiebarrieren durch thermische Aktivierung modellieren.

Das Kapitel 5 demonstriert die Fähigkeiten des Modells. Wir berechnen dazu qualitative Hysteresen unter simultaner elektro-mechanischer Belastung für den isothermen Fall.

Wir erweitern die eindimensionale Betrachtung und beschreiben in Kapitel 6 eine zweiachsige Belastung. Die Gleichungen für die Berechnung des Deformationsgradienten und der Polarisierung werden dabei zunächst allgemein für einen ferroelektrischen Polykristall angegeben. Wir erhalten zwei neue Effekte in der zweidimensionalen Erweiterung, diese werden anhand von berechneten Hysteresen unter einer zweiachsigen Belastung demonstriert.

Da wir in allen Rechnungen in Kapitel 5 und 6 isotherme Fälle behandelt haben,

geben wir in Kapitel 7 die Differentialgleichung zur Bestimmung der Temperatur aus der Bilanz der inneren Energie an. Die Temperatur wird durch die Leistung der latenten Wärmen während des Umpolungsvorgangs beeinflußt und verändert dadurch die berechneten Hysteresen.

In Kapitel 8 werden einige experimentell ermittelte Hysteresen aus der Literatur dargestellt, um einen qualitativen Vergleich mit den in den vorangegangenen Kapiteln berechneten Hysteresen zu ermöglichen.

Abschließend geben wir die Vorgehensweise zur Lösung der Differentialgleichungssysteme aus Kapitel 4 und 6 im Anhang A wieder.

Kapitel 2

Phänomenologie von Ferroelektrika

2.1 Eigenschaften der Elementarzellen

Um die Effekte, die für das ferroelektrische Verhalten verantwortlich sind, zu verstehen, ist es nötig einen genaueren Blick in das Material zu werfen. Maßgeblich sind dabei die Eigenschaften der Elementarzellen und deren Antwort auf äußere Belastungen. In dieser Arbeit beschränken wir uns auf $BaTiO_3$, da hier die Elementarzellen eine einfache Struktur haben; die nachfolgenden Überlegungen gelten aber grundsätzlich für alle ferroelektrischen Materialien, auch wenn die Elementarzellen dann andere Formen haben können.

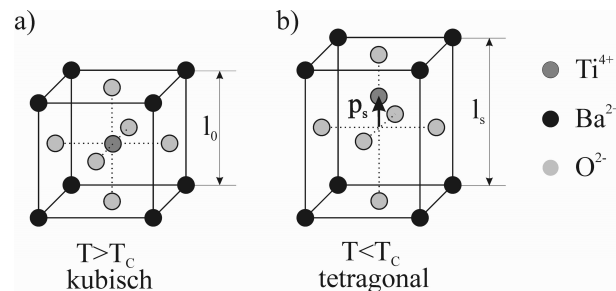


Abbildung 2.1: Elementarzellen in $BaTiO_3$

$BaTiO_3$ besitzt oberhalb der sog. Curie-Temperatur T_C (ca. $120^\circ C$) eine kubische Struktur (Abb. 2.1 a). In dieser Phase verhält sich das Material wie ein gewöhnliches Dielektrikum, d.h. im unbelasteten Zustand fallen das negative und das positive Ladungszentrum zusammen und die Elementarzellen weisen daher ohne ein äußeres elektrisches Feld keine Polarisation auf. Unterschreitet man die Curie-Temperatur T_C so erfolgt ein Phasenübergang von kubischen zu tetragonalen Zellen (Abb. 2.1 b). Bei diesem Übergang verschieben sich die Barium, Titan und Sauerstoff Atome derart, daß die

Lage der Ladungsschwerpunkte unterschiedlich ist und damit weisen die tetragonalen Elementarzellen ohne äußere Belastung eine spontane Polarisation p_s auf. Die Verschiebung der Atome führt gleichzeitig zu einer spontanen Längenänderung $(l_s - l_0) > 0$ in vertikaler Richtung; die längere Achse wird in der Literatur auch als c -Achse bezeichnet. Bei weiterer Temperaturabsenkung unter ca. 5°C wandelt die tetragonale Phase in eine orthorhombische Variante um und ab ca. -90°C beobachtet man eine rhomboedrische Struktur [5], dabei werden diese Übergänge von einer Änderung von p_s und l_s begleitet, sowohl in ihren Beträgen als auch in ihren Richtungen. Wir betrachten hier nur die tetragonale Phase.

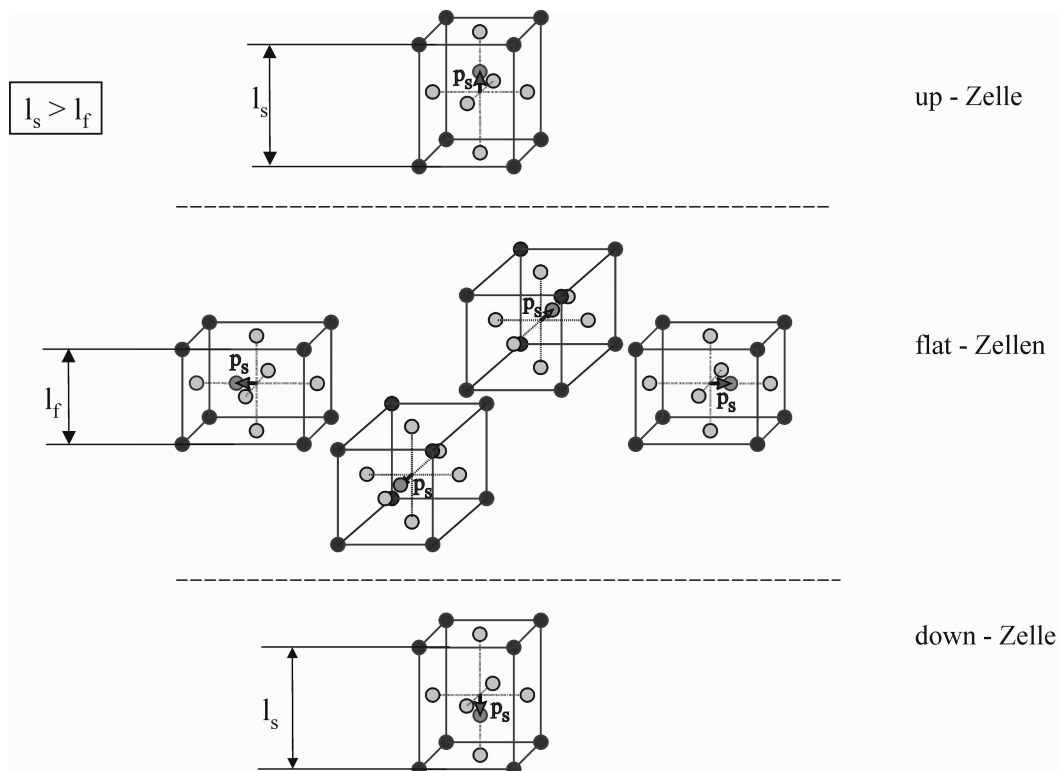


Abbildung 2.2: Die tetragonalen Elementarzellen haben sechs mögliche Orientierungen.

Eine kubische Elementarzelle hat bei der Transformation in eine tetragonale Konfiguration sechs mögliche Orientierungen (Abb. 2.2), die sich in der Ausrichtung der Polarisation und der Längsachse unterscheiden. Zwei Orientierungen zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Polarisation nach oben (*up*-Zelle) bzw. nach unten (*down*-Zelle) weisen und die Längsachsen vertikal ausgerichtet sind. *up*- und *down*-Zellen haben dabei die Länge l_s . Bei den restlichen vier Orientierungsmöglichkeiten (*flat*-Zellen) zeigen die Polarisation und die Längsachse in horizontale Richtung, dabei beträgt die vertikale

Länge der Zellen $l_f < l_s$. Diese Orientierungen unterscheiden sich in der Richtung der Polarisierung, wobei sie bezüglich der Papierebene nach links, nach rechts, in und aus der Ebene weisen. Damit lauten die Beiträge der Zellen bezüglich der Polarisierung und der Länge in vertikaler Richtung:

	<i>Polarisation</i>	<i>Länge</i>
<i>up</i>	p_s	l_s
<i>flat</i>	0	l_f
<i>down</i>	$-p_s$	l_s

, mit $l_s > l_f$

Diese Beiträge können durch ein äußeres elektrisches Feld und/oder eine mechanische Belastung verändert werden und führen zu dem komplexen Verhalten von ferroelektrischen Materialien. Ein genügend starkes elektrisches Feld ist in der Lage die Richtung der Polarisierung zu ändern, indem z.B. Zellen vom *up*-Typ in die *down*-Variante überführt werden können. Dies geschieht allerdings nicht dadurch, daß das *Ti*-Atom (Abb. 2.1b) durch das Zentrum der Zelle gedrückt wird, sondern eine *up*-Zelle passiert während der Umpolung zunächst den *flat*-Zustand, um anschließend den *down*-Zustand anzunehmen. Das gleiche gilt für den Übergang *down* \rightarrow *up*. Jede Zelle trägt mit ihrer Polarisierung p und ihrer Länge l zur gesamten Polarisierung P und zur gesamten Länge L eines ferroelektrischen Körpers bei. Da der *flat*-Zustand eine kleinere Länge $l_f < l_s$ beiträgt, wird der Umpolungsprozeß durch eine gleichzeitige Verkürzung des Materials begleitet. Dies ist deutlich in den resultierenden Hysteresen zu sehen (\rightarrow Abschnitt 2.2).

Die verschiedenen Orientierungen treten nicht beliebig auf, sondern sind in Domänen angeordnet, wobei jede Domäne aus Zellen einer einzigen Orientierung besteht.

Auf der linken Seite von Abb. 2.3 ist eine Aufnahme eines dünnen rechteckigen $BaTiO_3$ -Einkristalls (aus [27] entnommen) dargestellt. Der Kristall ist lichtdurchlässig und wird von unten mit polarisiertem Licht durchleuchtet. Die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen der Domänen führen dazu, daß man diese aufgrund von Helligkeitsunterschieden optisch voneinander unterscheiden kann. Die rechte Seite von Abb. 2.3 zeigt eine schematische Darstellung eines Einkristalls. Die Domänen sind durch Domänenwände voneinander getrennt. Diese Wände sind Grenzschichten mit einer Dicke von wenigen Elementarzellen, in denen durch Änderung der Polarisierung bzw. der Polarisationsrichtung der Übergang zwischen zwei homogenen Domänen realisiert wird. Man unterscheidet in $BaTiO_3$ zwischen zwei Arten von Domänenwänden. 90°-Wände trennen Domänen deren Polarisationsrichtung um 90° gedreht ist, dies entspricht der Nachbarschaft von *up*- bzw. *down*- und *flat*-Orientierungen. 180°-Wände liegen zwischen zwei Domänen deren Polarisationsrichtungen entgegengesetzt parallel gerichtet sind, dies gilt z.B. für links und rechts orientierte *flat*-Zustände.

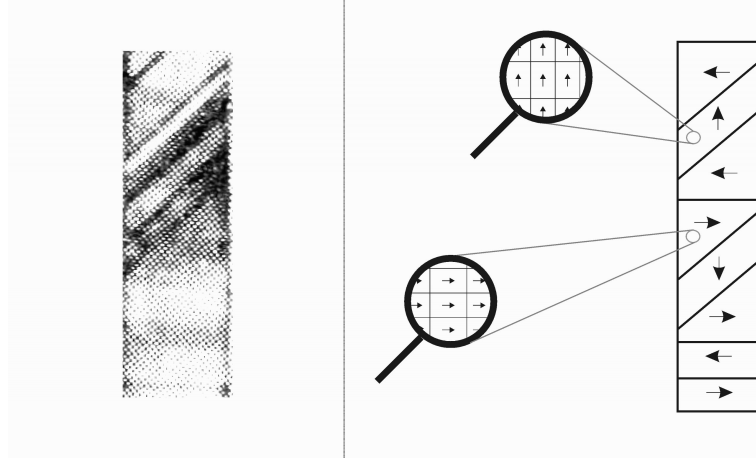


Abbildung 2.3: Domänenstruktur eines BaTiO_3 -Einkristalls
(links: optische Aufnahme aus [27], rechts: schematische Darstellung).

Der Mechanismus für den Umpolungsprozeß im Kristall liegt in der Beweglichkeit der Domänenwände begründet. Sie bewegen sich, z.B. aufgrund eines ausreichend großen äußeren elektrischen Feldes derart, daß die bezüglich der Richtung des Feldes günstig orientierten Domänen auf Kosten der ungünstig ausgerichteten Domänen wachsen. Ausreichend groß bedeutet, daß das elektrische Feld betragsmäßig eine kritische Größe überschreiten muss, um die Domänenwände zu bewegen, diese Größe wird als Koerzitivfeldstärke E_c bezeichnet. Der Umpolungsprozeß ist beendet, wenn alle ungünstigen Domänen verschwunden sind und der Einkristall selbst eine einzige Domäne darstellt.

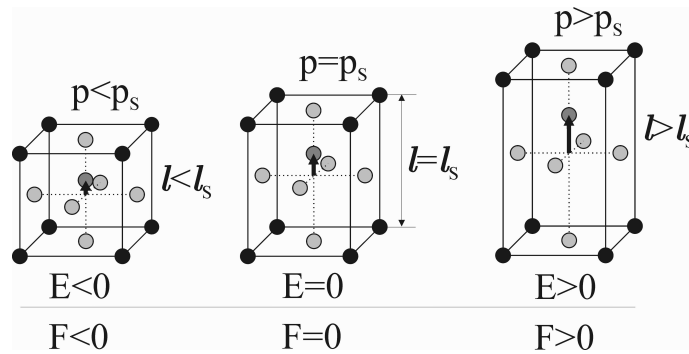


Abbildung 2.4: Zur Entstehung des direkten und indirekten piezoelektrischen Effekts bei Anlegen eines elektrischen Feldes E bzw. einer mechanischen Last F .

Der piezoelektrische Effekt bezieht sich auf die lineare Änderung des Betrags der Polarisierung und der Länge durch äußere Lasten ohne Richtungsänderung. In Abb. 2.4

ist in der Mitte die lastfreie *up*-Konfiguration dargestellt, sie entspricht Abb. 2.1b. Ein nach oben gerichtetes elektrisches Feld ($E > 0$, Abb. 2.4 rechts) vergrößert den Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten und erhöht damit die Polarisierung $p > p_s$. Dies beeinflusst gleichzeitig die Lage der Atome, was zu einer Verlängerung der Zelle $l > l_s$ führt. Wird eine Zuglast ($F > 0$) angelegt, bewirkt dies primär eine Streckung der Zelle, allerdings hat dies simultan eine Trennung der Ladungsschwerpunkte und damit eine Erhöhung der Polarisierung zur Folge. Entsprechend erhält man eine gleichzeitige Stauchung und eine betragsmäßige Reduzierung der Polarisierung beim Anlegen eines nach unten gerichteten elektrischen Feldes oder einer Drucklast (Abb. 2.4 links). Wir haben also ein elektromechanisch gekoppeltes Verhalten vorliegen, da Länge und Polarisierung simultan verändert werden, auch wenn nur ein elektrisches Feld oder nur eine mechanische Last allein vorliegt.

Die Polarisationsänderung aufgrund einer Kraft wird als (*direkter*) *piezoelektrischer Effekt* bezeichnet und findet in Applikationen von Ferroelektrika als Sensoren Anwendung. Der *indirekte piezoelektrische Effekt* kennzeichnet die Längenänderung durch ein elektrisches Feld und wird in Aktoren aus ferroelektrischen Materialien benutzt.

2.2 Entstehung von Hysteresen

Um die Entstehung von Hysteresen zu beleuchten, betrachten wir zunächst einen Einkristall (wie in Abb. 2.3 dargestellt) bei einer konstanten Temperatur und ohne mechanische Belastung. Es wird nur ein zyklisches elektrisches Feld angelegt, das stark genug ist, den Umpolungsprozeß zu gewährleisten. Die Hysteresen werden schematisiert dargestellt, damit die auftretenden Effekte genauer gezeigt werden können.

Abb. 2.5a zeigt die Polarisationshysterese, die sich aus dem Auftragen der Polarisierung P des Einkristalls über dem angelegten elektrischen Feld E ergibt. Bei der Schmetterlingshysterese wird die vertikale Länge L der Probe in Abhängigkeit des elektrischen Feldes geplottet und ist in Abb. 2.5b dargestellt. Die Polarisierung P ergibt sich aus der Summe über alle Polarisierungen p der Elementarzellen und die Länge L setzt sich aus den Beiträgen der Längen l der Zellen zusammen. Wir nehmen ohne Beschränkung der Allgemeinheit an, daß keine der möglichen Orientierungen des *flat*-Zustands bevorzugt ist. Damit treten die verschiedenen *flat*-Orientierungen jederzeit zu gleichen Anteilen im Kristall auf, und da sie in horizontaler Richtung betragsmäßig gleich große Polarisierungen beitragen, verschwindet stets die horizontale Komponente der gesamten Polarisierung P .

Im folgenden bezeichnen die Buchstaben O, A', A, B, C, C' und D charakteristische Zustände des Einkristalls in den beiden Hysteresen und entsprechen den Bezeichnun-

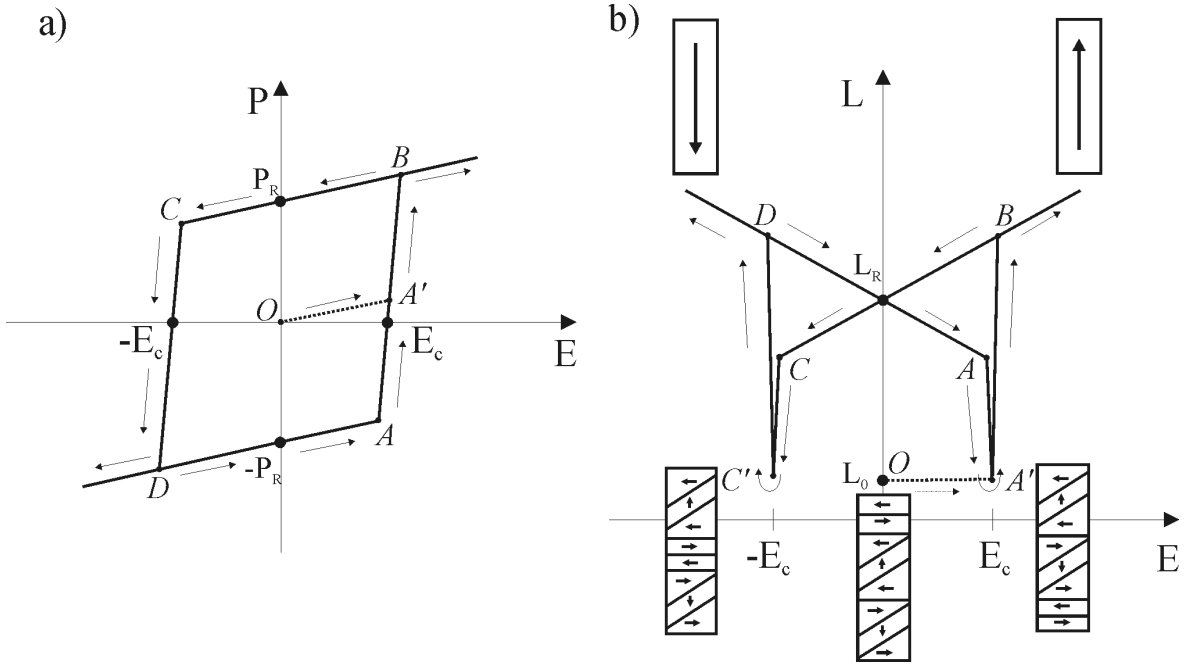


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Polarisations- (links) und der Schmetterlingshysterese (rechts).

gen in Abb. 2.5. Wir starten im Punkt O mit einer Domänenstruktur, bei der die *up*-, *down*- und *flat*-Zellen gleichverteilt vorliegen. Damit beträgt die Polarisation $P = 0$ und die Probe hat eine Anfangslänge $L = L_0$. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes $0 < E < E_c$ wird gemäß des piezoelektrischen Effekts der Betrag der Polarisation der *up*-Zellen vergrößert und der der *down*-Zellen verkleinert, daraus resultiert ein linearer Anstieg der Polarisation P der Probe (gestrichelte Linie $O \rightarrow A'$ in Abb. 2.5 a). Da wir unterhalb der Koerzitivfeldstärke E_c bleiben, ab der der Umpolungsvorgang beginnt, ist der Anstieg der Polarisation reversibel, d.h. bei Verringerung des elektrischen Feldes kehren wir in den Ursprung O zurück. Simultan werden durch das elektrische Feld die *up*-Zellen gestreckt und die *down*-Zellen gestaucht, wobei der Effekt auf beide Zelltypen betragsmäßig gleich groß ist. Die Länge L bleibt daher entlang $O \rightarrow A'$ in Abb. 2.5 b konstant. Wird E_c überschritten wandeln die *down*-Zellen über den *flat*-Zustand in *up*-Zellen um. Dabei kommt es aufgrund von zwei Effekten zu Längenzunahme der Probe. Erstens bewirkt das Umklappen der *flat*-Zellen in die *up*-Variante einen starken Anstieg der Länge, zweitens werden die nun günstig orientierten Zellen durch das elektrische Feld zusätzlich gestreckt, dies geschieht entlang $A' \rightarrow B$. Die Polarisation nimmt simultan ebenfalls stark zu, da die ursprünglich abschwächend wirkenden *down*-Zellen beim Umpolen einen durch das elektrische Feld zusätzlich verstärkten positiven

Beitrag liefern. Im Zustand B ist der Umpolungsvorgang abgeschlossen und die Probe besteht aus einer einzigen *up*-Domäne, die bei einer weiteren Erhöhung des elektrischen Feldes weiter linear verlängert und deren Polarisation vergrößert wird.

Anschließend wird das elektrische Feld auf $E = 0$ zurückgenommen. Man beobachtet eine remanente Polarisation $P_R > 0$ und eine remanente Länge $L_R > L_0$, dies ist eine Konsequenz des Verbleibens der Zellen in dem *up*-Zustand. Die Polarisation und die Länge nehmen aufgrund des piezoelektrischen Effekts lediglich linear ab. Damit die Umpolung in umgekehrte Richtung stattfinden kann, muß ein entgegengesetzt orientiertes elektrisches Feld $E < 0$ angelegt werden. Bis zum Punkt C wird die nun ungünstig orientierte Probe linear gestaucht und die Polarisation linear verringert. Ab dem Zustand C ist der Betrag des elektrischen Feld stark genug, die Umpolung zu beginnen. Die *up*-Zellen werden in *down*-Zellen überführt, wobei sie den *flat*-Zustand passieren ($C \rightarrow C' \rightarrow D$). Das Auftreten der *flat*-Zellen führt zu einer Verkürzung der Probe ($C \rightarrow C'$), gefolgt von einer großen Verlängerung ($C' \rightarrow D$) aufgrund des Umklappens von *flat* nach *down* und zusätzlicher Verlängerung durch das negative elektrische Feld. Im Zustand D ist der umgekehrte Umpolungsprozeß beendet und die Probe besteht nur aus *down*-Zellen. Ab hier beobachtet man wieder das rein piezoelektrische Verhalten. Wird das elektrische Feld entfernt, besitzt die Probe eine remanente Länge L_R und eine remanente Polarisation $-P_R$. Weitere zyklische Belastungen mit einem alternierenden elektrischen Feld führen zum Durchfahren der Hysteren in Richtung der Pfeile in Abb. 2.5, insbesondere wird der Ursprungszustand O nicht wieder erreicht.

An den Punkten O , A' und C' sind Domänenstrukturen angegeben, die eine Gleichverteilung von *up*-, *down*- und *flat*-Zellen aufweisen und damit eine Polarisation $P = 0$ und $L = L_0$ realisieren. Zum einen sind die Strukturen während des Umpolungsvorgangs nicht identisch und zum anderen ist die Verteilung abhängig von äußeren Lasten. Man kann sich z.B. vorstellen, daß eine starke Drucklast alle Zellen in den *flat*-Zustand zwingt und somit die Probe im Umpolungsvorgang wesentlich stärker verkürzt wird als ohne eine mechanische Belastung.

Kapitel 3

Modelle für Ferroelektrika in der Literatur

Wir wollen in diesem Kapitel einige Modelle aus der Literatur vorstellen und deren grundsätzliches Vorgehen erläutern. Für die Details sei der Leser auf die entsprechenden Quellen verwiesen.

Viele Modelle basieren auf der phänomenologischen Landau-Theorie für Phasenübergänge. Devonshire [15],[16],[17] präsentierte Ende der vierziger Jahre solch ein Modell, dabei wird u.a. im einfachsten eindimensionalen Fall eine freie Energie in der Form

$$F(T, P) = \alpha(T) + \frac{1}{2}\beta(T)P^2 + \frac{1}{4}\gamma P^4 + \frac{1}{6}\delta P^6 \quad (3.1)$$

mit der Temperatur T und der Polarisation P postuliert. Eine äußere Belastung durch ein elektrisches Feld E und die Polarisation P liefern den energetischen Beitrag $-EP$, so daß sich die freie Enthalpie zu

$$G(T, P, E) = F(T, P) - EP = \alpha(T) + \frac{1}{2}\beta(T)P^2 + \frac{1}{4}\gamma P^4 + \frac{1}{6}\delta P^6 - EP \quad (3.2)$$

ergibt.

Die temperaturabhängigen Funktionen $\alpha(T)$, $\beta(T)$ und die Konstanten γ, δ werden so gewählt, daß unterhalb der Curie-Temperatur T_C die freie Energie zwei Minima besitzt (Abb. 3.1 rechts). Ihre Abszissenwerte werden als negative bzw. positive spontane Polarisation des ferroelektrischen Körpers interpretiert. Die Beziehung zwischen P und E erhält man aus $\frac{\partial F}{\partial P} = E$, sie ist in Abb. 3.2 dargestellt.

Der Zustand entlang $b-d$ wird als instabil erachtet und man konstruiert die Hysterese mittels der gestrichelt dargestellten senkrechten Linien $b-c$ und $d-a$. Erhöht man

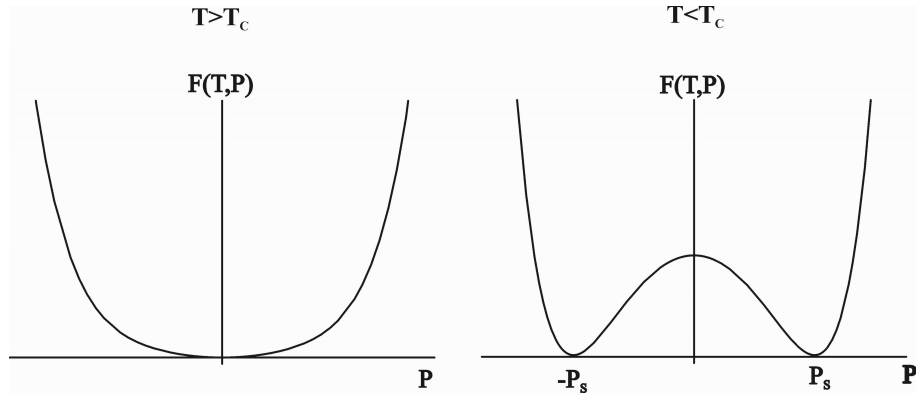


Abbildung 3.1: *Freie Energie oberhalb (links) und unterhalb (rechts) der Curie-Temperatur.*

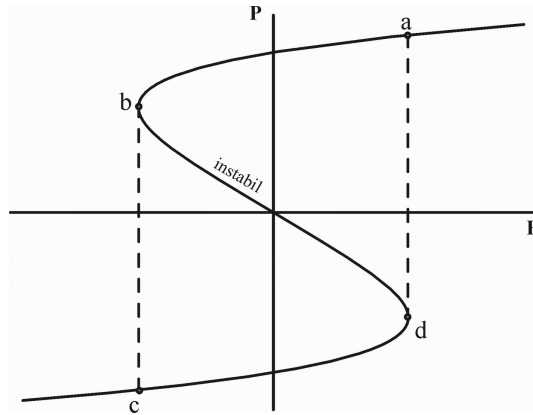


Abbildung 3.2: *Konstruktion der Polarisationshysterese.*

beispielsweise das elektrische Feld über den Punkt d hinaus, so wird das Material instantan in den Zustand a umgepolt. Man erhält damit temperaturabhängige einfache Polarisationshysteresen. Wir haben hier nur die einfachste Formulierung angegeben, um die grundsätzliche Möglichkeit für die Konstruktion von Hysteresen durch freie Enthalpien der Form (3.2) zu zeigen.

Das Modell wird in der Literatur erweitert, indem andere Formulierungen für die freie Energie gewählt werden. Beispielsweise haben Bhattacharya und Shu [4] eine Energie mit mehreren Minima vorgeschlagen, welche die sechs möglichen Orientierungen der tetragonalen Zellen in Abb. 2.2 repräsentieren. Ihr Modell erlaubt die Berechnung des Materialverhaltens unter isothermer und konstanter mechanischer Belastung.

Chen&Montgomery [7] haben Ende der siebziger Jahre isotherme Polarisations- und Schmetterlingshysteresen ohne mechanische Last numerisch berechnet. In ihrem Mo-

dell nehmen sie eine Abhängigkeit der Dehnung und der Polarisierung vom elektrischen Feld, der mechanischen Last, der Temperatur und einer Variablen N an. Die Variable bezeichnet dabei die Anzahl der Dipole im Material, die in Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet sind. N wird zusätzlich in zwei Anteile N_p und N_r aufgeteilt, wobei diese jeweils zwei unterschiedlichen Ratengesetzen mit unterschiedlichen charakteristischen Zeiten folgen. Die Argumentation zur Aufstellung dieser Gesetze ist rein phänomenologisch.

Landis [31],[32] hat auf der Basis von [2] und [9] für die Modellierung von Ferroelektrika eine Energie angegeben, die aus zwei Anteilen besteht, basierend auf einer additiven Zerlegung der Dehnung und der Polarisierung in einen reversiblen und einen irreversiblen Beitrag. Der erste Anteil modelliert das piezoelektrische Verhalten und der zweite Anteil berücksichtigt den hysteretischen Charakter. Um genau zu sein, ist die angegebene Energie keine freie Energie bzw. freie Helmholtz Energie, da die Temperatur nicht berücksichtigt wird. Das hysteretische Verhalten wird der Tradition für die Behandlung von Plastizität folgend durch eine Energie angegeben, die bei der Ableitung nach dem irreversiblen Anteil der Polarisierung die Fließgrenzen liefert. Das Modell ermöglicht die Berechnung von Hysteresen für eine elektrische und mechanische Belastung ohne Temperatureinfluß.

Eine ähnliche Methode wird von Kamlah&Wang [28] verwendet. Sie führen ebenfalls eine additive Zerlegung der Dehnung und der Polarisierung durch, allerdings bestimmen sie den irreversiblen Anteil über zwei innere Variablen. Diese repräsentieren in ihrem Modell die Orientierung der Domänen und die Orientierung der Dipole in den Domänen. Es werden Ratengleichungen für die Variablen angegeben und eine Indikatorfunktion eingeführt, die die Werte der beiden Variablen auf einen zulässigen Bereich beschränkt.

Eines der am weitest verbreiteten Modelle für Hysteresen ist das Preisach-Modell [37] (siehe auch [34],[43]), das ursprünglich für Magnetisierungsvorgänge in Ferromagneten verwendet wurde.

Die Idee des Modells ist die Nachbildung einer Hysterese mittels einer gewichteten Überlagerung von Elementarhysteresen (Abb. 3.3)

$$y(t) = \iint \mu(\alpha, \beta) \gamma_{\alpha\beta}[x(t), y(t_0)] d\alpha d\beta \quad (3.3)$$

mit

$$\gamma_{\alpha\beta}[x(t), y(t_0)] := \begin{cases} -1 & \text{für } x(t) \leq \beta \\ +1 & \text{für } x(t) \geq \alpha \\ -1 \text{ bzw. } +1 & \text{für } \dot{x}(t) > 0 \text{ bzw. } \dot{x}(t) < 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

$x(t)$ ist die Eingangsgröße (z.B. elektrisches Feld) und die resultierende Größe ist $y(t)$

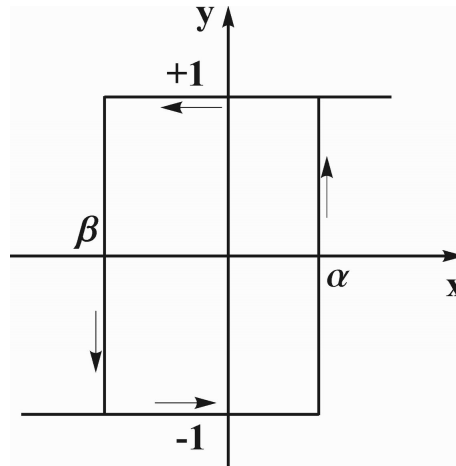


Abbildung 3.3: Elementarhysterese im Preisach-Modell mit den Schwellwerten α und β ($\beta < \alpha$) für die Umschaltung zwischen -1 und 1 .

(z.B. Polarisierung). Die Werte α und β , wobei $\beta \leq \alpha$ gilt, sind Schwellwerte für das Umschalten zwischen den Zuständen -1 und 1 . Die Funktion $\mu(\alpha, \beta)$ stellt die Gewichtungsfunktion für Elementarhysteresen mit den Schwellwerten α und β dar und $\gamma_{\alpha, \beta}[\cdot]$ stellt den elementaren Hystereseoperator dar, er beschreibt die Elementarhysterese in Abb. 3.3.

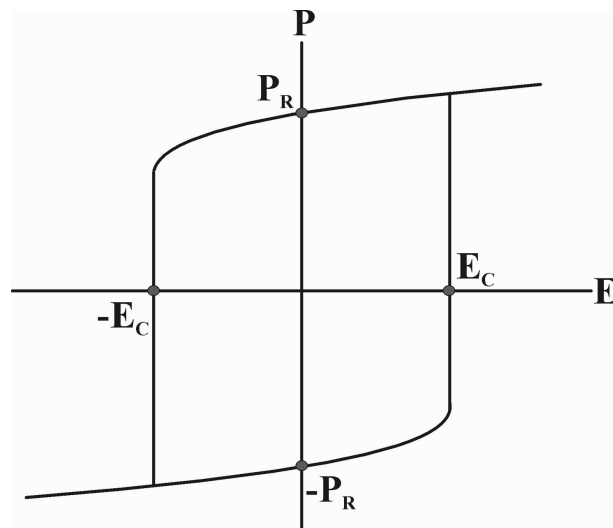


Abbildung 3.4: Polarisationshysterese im Modell aus [40].

Smith&Seelecke&Ounaies&Smith [40] geben eine freie Energie an, die für eine Temperatur unterhalb der Curie-Temperatur zwei Minima aufweist, sie ähnelt der in Abb. 3.1 dargestellten freien Energie. Die Minima werden als remanente Polarisation $-P_R$

bzw. P_R (vgl. Abb. 2.5) interpretiert. Für einen Einkristall wird ein Modell präsentiert, welches dem in dieser Arbeit (\rightarrow Kapitel 4) ähnelt, allerdings ist keine mechanische Last und elektromechanische Kopplung enthalten und der Umpolungsprozeß wird als ein instantaner Sprung modelliert. Das Modell liefert allein die Polarisationshysterese (Abb. 3.4).

Die so berechnete Hysterese mit den remanenten Polarisationen $\pm P_R$ und den Schaltschwellwerten bzw. koerzitiven Feldstärken $\pm E_C$ wird zur Berechnung von Hysteresen eines Polykristalls als eine Elementarhysterese für ein Preisach-ähnliches Modell betrachtet. Das $P - E$ -Verhalten wird ähnlich wie in Gl. (3.3) als Überlagerung solcher Elementarhysteresen ermittelt, wobei die Gewichtungsfunktion von E_C abhängt. Aufgrund der angegebenen freien Energie enthält das Preisach-ähnliche Modell im Gegensatz zum ursprünglichen Preisach-Modell nun die Temperatur, allerdings fehlt immer noch eine elektromechanische Kopplung.

Kapitel 4

Modell für ein ferroelektrisches Material

Im folgenden wird ein eindimensionales Ersatzmodell vorgestellt, mit dem qualitative Hysteresen unter simultaner Vorgabe der äußeren Lasten (elektrisches Feld, mechanische Last, Temperatur) berechnet werden können. Wir modellieren dazu einen ferroelektrischen Einkristall (wie in Abb. 2.3 dargestellt) als einen Stapel von *up*-, *down*- und *flat*-Zellen. Damit wird die Domänenstruktur nicht explizit erfaßt, sondern lediglich die Verteilung der Zellen. Um das Modell eindimensional zu halten, nehmen wir ferner an, daß keine der *flat*-Orientierungen bevorzugt ist. Damit wird sichergestellt, daß die horizontale Komponente der Polarisierung stets verschwindet.

4.1 Basiselement des Modells

Das Grundelement des Modells ist eine tetragonale Elementarzelle vom *up*-, *down*- oder *flat*-Typ. Im ersten Schritt benötigen wir eine potentielle Energie, die in der Lage ist, das piezoelektrische Verhalten zu liefern, insbesondere die gekoppelte Änderung der Polarisierung p und der Länge l einer Zelle aufgrund einer äußeren Belastung. Zur Motivation der potentiellen Energie einer Zelle, z.B. einer *up*-Zelle, betrachten wir ein mechanisches Analogon (Abb. 4.1).

Das Analogon besteht aus drei Federn mit den Federkonstanten $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 > 0$, $\lambda_3 > 0$ und einer Ladung $q \neq 0$. Die Länge der Zelle beträgt l und die Polarisierung p wird durch ql_1 repräsentiert. Dabei sei ohne äußere Belastung $l = l_s$ und $p = p_s = ql_1^s$. Ein nach oben gerichtetes elektrisches Feld zieht die Ladung q mit der Kraft $F_{el} = qE$ nach oben. Dadurch wird l_1 vergrößert und entsprechend auch die Polarisierung $p = ql_1$. Da die Federn zusammenschaltet sind, wird simultan die gesamte Zelle länger $l > l_s$.

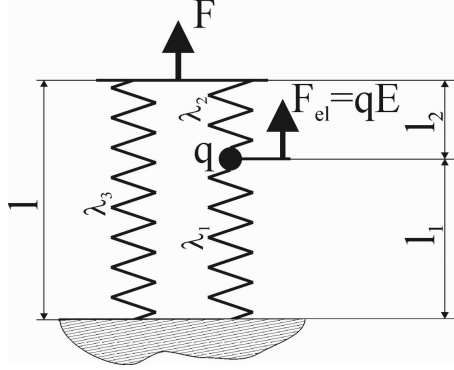


Abbildung 4.1: Das piezoelektrische Verhalten beschreibendes mechanisches Analogon für eine up-Zelle.

Analoge Überlegungen gelten für das Anbringen einer mechanischen Last. Mit den Bedingungen $l = l_1 + l_2$, $l_s = l_1^s + l_2^s$ und $p = ql_1$ lautet die potentielle Energie der Zelle

$$\Phi_{pot}(p, l) = \frac{\lambda_2 + \lambda_3}{2}(l - l_s)^2 - \frac{\lambda_2}{q}(l - l_s)(p - p_s) + \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2q^2}(p - p_s)^2. \quad (4.1)$$

Berücksichtigen wir noch die Beiträge der äußeren mechanischen Last F und des elektrischen Feldes E , so erhalten wir die gesamte potentielle Energie zu

$$\Psi(p, l, E, F) = \Phi_{pot}(p, l) - Ep - Fl, \quad (4.2)$$

die im Gleichgewicht einem Minimum zustrebt.

In Abb. 4.2 ist Φ_{pot} geometrisch dargestellt und weist zwei entscheidende Merkmale auf:

1. Φ_{pot} stellt ein elliptisches Paraboloid dar.
2. Die Hauptachsen des Paraboloids liegen nicht parallel zu den $l - p$ -Achsen.

Dies erkennt man deutlich an den elliptischen Höhenlinien, die in der $l - p$ -Ebene im Uhrzeigersinn gedreht sind (Abb. 4.2 rechts). Das Minimum von Φ_{pot} liegt bei den Koordinaten (p_s, l_s) .

Das Anlegen einer äußeren Belastung (E, F) bedeutet gemäß (4.2) die Addition einer schrägen Ebene $-Ep - Fl$ zur lastfreien potentiellen Energie Φ_{pot} . In Abb. 4.3 ist beispielhaft die Anwendung eines elektrischen Feldes dargestellt, die eine Verschiebung des lastfreien Minimums (p_s, l_s) zu einem neuen Wert (p, l) bewirkt. Man erkennt, daß das elektrische Feld allein sowohl die Polarisierung als auch die Länge gleichzeitig verändert. Dies ist eine Konsequenz der gedrehten Hauptachsen des elliptischen Paraboloids. Die Drehung des Paraboloids in der $l - p$ -Ebene ist eine essentielle und für unser Modell erforderliche Eigenschaft der potentiellen Energie Φ_{pot} , da diese die not-

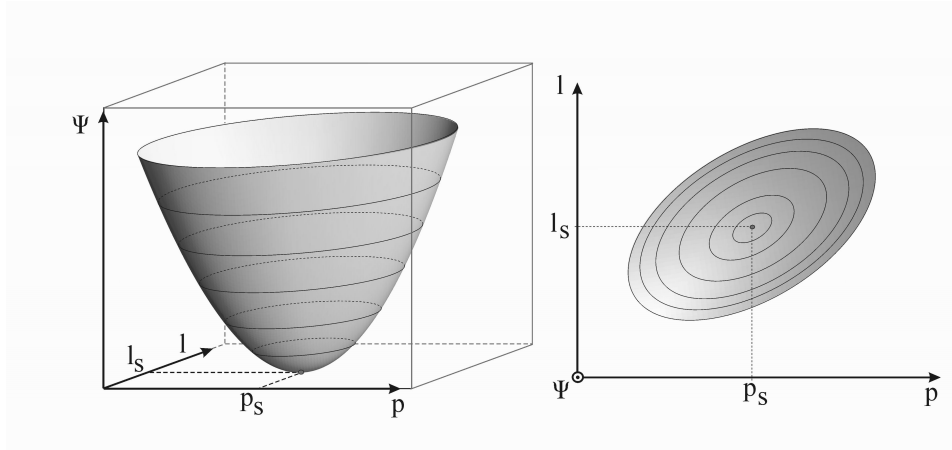


Abbildung 4.2: Graphische Darstellung von Ψ ohne äußere Belastung (rechts: Ansicht von oben).

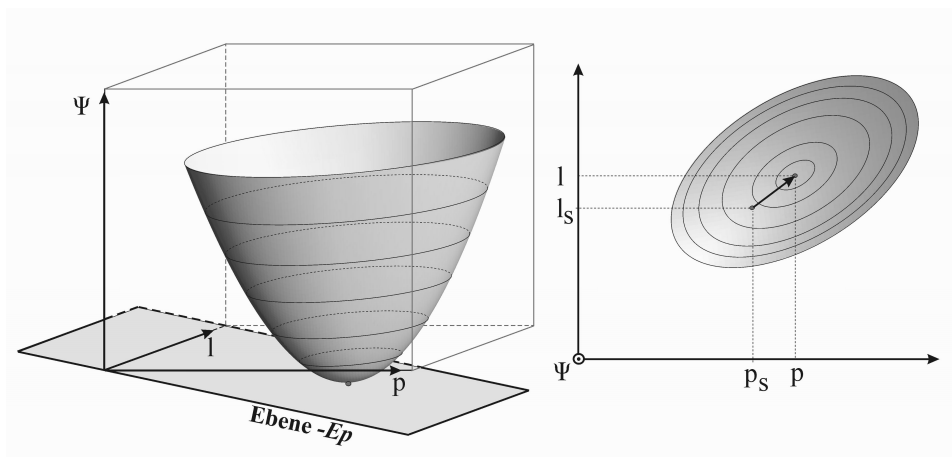


Abbildung 4.3: Das Anlegen eines elektrischen Feldes entspricht der Addition einer schrägen Ebene $-Ep$ und verschiebt das Paraboloid simultan in p - und in l -Richtung (rechts: Ansicht von oben).

wendige elektromechanische Kopplung für das piezoelektrische Verhalten in unserem Modell liefert.

Das elektromechanisch gekoppelte Verhalten läßt sich ebenfalls formal aus der potentiellen Energie (4.2) ableiten. Das Minimum von Ψ erfüllt die Gleichungen $\frac{\partial \Phi_{pot}}{\partial p} = E$ und $\frac{\partial \Phi_{pot}}{\partial l} = F$, die mit (4.1) und (4.2) zu

$$\begin{aligned} l - l_s &= \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3} [(\lambda_1 + \lambda_2)F + q\lambda_2 E] \\ p - p_s &= \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3} [q\lambda_2 F + q^2(\lambda_2 + \lambda_3)E] \end{aligned} \quad (4.3)$$

umgestellt werden können. Wir sehen die lineare Abhängigkeit der Länge einer Zelle (4.3)₁ von der Kraft F und von dem elektrischen Feld E . Die Polarisierung einer Zelle (4.3)₂ ist ebenfalls linear in F und E . Der Parameter $\lambda_2 > 0$ ist für die elektromechanische Kopplung verantwortlich. Falls wir annehmen, daß $\lambda_2 = 0$ gilt, dann verschwindet die Abhängigkeit der Länge von E in (4.3)₁ und gleichzeitig hängt dann die Polarisierung der Zelle (4.3)₂ nicht mehr von F ab. Wir erinnern uns, daß λ_2 vor dem gemischten Term $(l - l_s)(p - p_s)$ in der potentiellen Energie (4.1) bzw. (4.2) steht und dieser Term geometrisch gesehen zu einer Drehung der Hauptachsen des Paraboloids Φ_{pot} (4.1) führt.

Man beachte die Analogie von (4.3) zu den wohlbekannten makroskopischen eindimensionalen piezoelektrischen Gleichungen

$$\begin{aligned} S &= cF + dE \\ P &= dF + \chi E, \end{aligned} \quad (4.4)$$

mit der Dehnung S , der Polarisierung P , Steifigkeit c , der Suszeptibilität χ und dem piezoelektrischen Koeffizienten d . Wir sehen in (4.4), daß das piezoelektrische Verhalten durch drei Materialparameter (c, χ, d) bestimmt wird. Daher benötigen wir in unserem Modell ebenfalls drei Parameter in der potentiellen Energie Φ_{pot} , bzw. drei Federn im mechanischen Analogon (Abb. 4.1), um das piezoelektrische Verhalten einer Zelle abzubilden.

Das mechanische Modell (Abb. 4.1) für eine up -Zelle mit der potentiellen Energie (4.2), die geometrisch ein elliptisches Paraboloid mit gedrehten Hauptachsen bezüglich der l - und der p -Achse darstellt (Abb. 4.2), ist damit in der Lage, das piezoelektrische Verhalten der Zelle wiederzugeben.

4.2 Potentielle Energie und Übergangswahrscheinlichkeiten

Wir vereinfachen (4.1) und (4.2), indem neue Koeffizienten α , β und γ statt λ_1 , λ_2 und λ_3 eingeführt werden und schreiben die potentielle Energie für eine *up*- und eine *down*-Zelle mit den Indizes u bzw. d in der Form

$$\Psi_u(p, l, E, F) = \alpha(l - l_s)^2 - \beta(l - l_s)(p - p_s) + \gamma(p - p_s)^2 - Ep - Fl, \quad (4.5)$$

$$\Psi_d(p, l, E, F) = \alpha(l - l_s)^2 + \beta(l - l_s)(p + p_s) + \gamma(p + p_s)^2 - Ep - Fl. \quad (4.6)$$

Die potentielle Energie Ψ_d ist geometrisch gesehen die Spiegelung von Ψ_u an der (Ψ, l) -Ebene, ihr Scheitelpunkt liegt im lastfreien Zustand bei $(-p_s, l_s)$.

Das elliptische Paraboloid für den *flat*-Zustand hat seinen Scheitelpunkt bei $(p, l) = (0, l_f)$ mit $l_f < l_s$ da die vertikale Länge der *flat*-Zellen kleiner ist als die der *up*- und *down*-Zellen (vergleiche Abb. 2.2).

$$\Psi_f(p, l, E, F) = \alpha_f(l - l_f)^2 + \gamma_f p^2 - Ep - Fl. \quad (4.7)$$

Im Verlauf der thermischen Bewegung fluktuieren die Zellen in ihren jeweiligen Potentialmulden. Aus der statistischen Mechanik erhält man, daß die Wahrscheinlichkeit w eine Zelle an der Position (p, l) vorzufinden, proportional zum Boltzmann Faktor ist:

$$w(p, l) \sim e^{-\frac{\Psi(l, p; F, E)}{kT}}. \quad (4.8)$$

Wir können uns damit z.B. die *up*-Zellen bildlich als eine "Wolke" von fluktuierenden Partikeln im Paraboloid Ψ_u vorstellen. Die Dichte dieser Wolke wird durch die Energie bestimmt und ist im Minimum von Ψ_u maximal. Entsprechendes gilt für die anderen beiden Zelltypen.

Die Abbildung 4.4 a zeigt die dreidimensionale Darstellung der gesamten potentiellen Energie ohne äußere Lasten, die sich aus den drei elliptischen Paraboloiden (4.5), (4.6) und (4.7) zusammensetzt. Die Paraboloiden sind durch ihre Schnittlinien (dicke Linien in Abb. 4.4) voneinander getrennt und bilden Energiebarrieren. Die Schnittlinien schneiden Teile der Paraboloiden Ψ_u , Ψ_d und Ψ_f ab, und wir bezeichnen die daraus resultierenden Potentialtöpfe mit W_u , W_d und W_f (Abb. 4.4). In Abbildung 4.4b ist die Ansicht von oben zu sehen, man erkennt die Minima der Potentialtöpfe und deren Koordinaten in der (p, l) -Ebene. Zur Verdeutlichung der Höhe der Energiebarrieren im Vergleich zu den Minima ist in Abb. 4.4b oben die potentielle Energie entlang der gestrichelten Linie dargestellt. Die Energiebarrieren bieten die Möglichkeit, daß Zellen

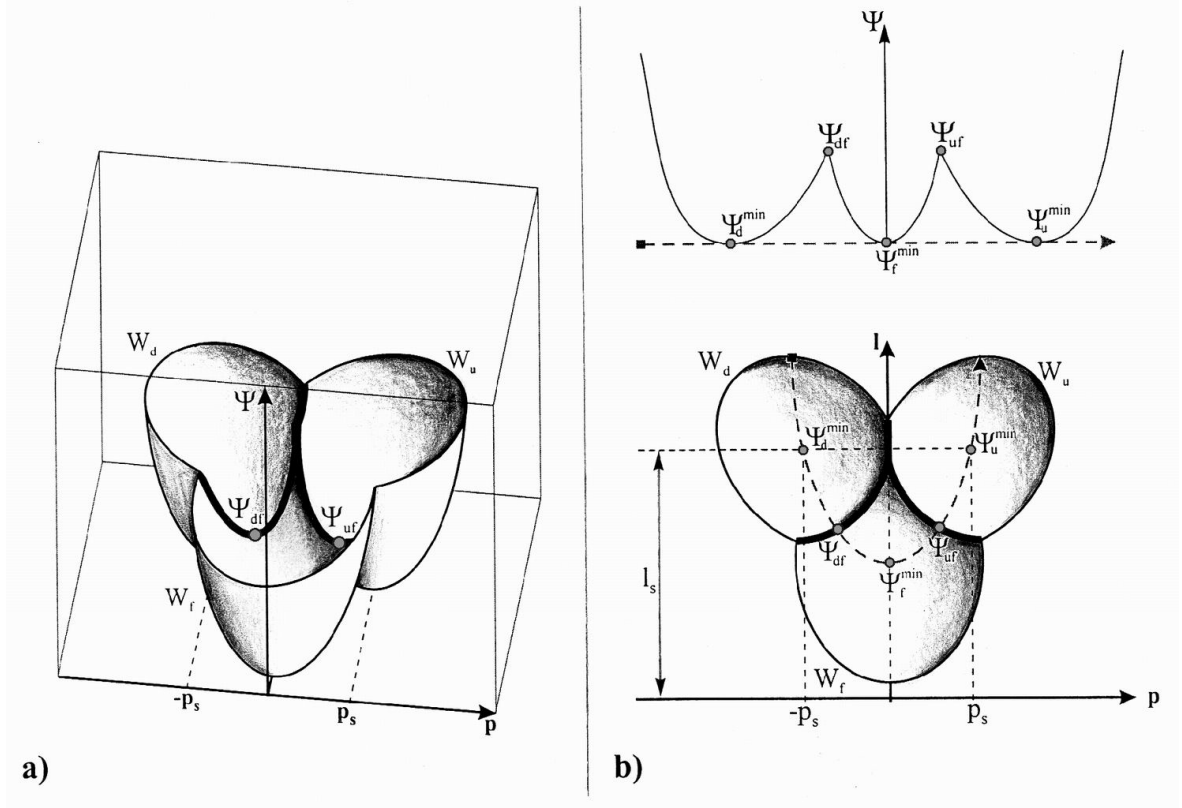


Abbildung 4.4: a) 3D-Darstellung der potentiellen Energie für die drei Zelltypen up , $down$ und $flat$; b) Ansicht von oben (die Schnittlinien der Paraboloiden sind durch dicke Linien gekennzeichnet).

von einer Potentialmulde in eine benachbarte springen können. Beispielsweise kann eine up -Zelle zu einer $flat$ -Zelle transformieren, indem sie die Barriere zwischen den Töpfen W_u und W_f passiert, vorausgesetzt ihre Energie ist ausreichend.

Wir nehmen an, daß sich eine Zelle in einen anderen Typ umwandeln kann, wenn sie aufgrund der thermischen Bewegung die Höhe der Energiebarriere erreicht. Betrachten wir exemplarisch den Übergang $up \rightarrow flat$, dann muss die Zelle die Energie Ψ_{uf} (siehe Abb. 4.4) erreichen und die Wahrscheinlichkeit w_{uf} für diesen Übergang ist gegeben durch

$$w_{uf} \sim \frac{e^{-\frac{\Psi_{uf}(E, F)}{kT}}}{\int_{W_u} e^{-\frac{\Psi(p, l, E, F)}{kT}} dl dp}. \quad (4.9)$$

Der Zähler gibt die Wahrscheinlichkeit an, eine Zelle mit der Energie Ψ_{uf} vorzufinden und der Nenner gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß die Zelle vom up -Typ ist.

Die Integration erstreckt sich dabei über den Potentialtopf W_u der *up*-Zelle. Das Minimum von Ψ in W_u definiert das Maximum des Integranden und wir nehmen in guter Näherung an, daß das Integral durch den Wert des Integranden bei Ψ_u^{\min} (siehe Abb. 4.4) gegeben ist. Dies ist legitim, da praktisch alle Zellen um das Minimum ihres entsprechenden Potentialtopfes fluktuieren und dort das Maximum des Integranden scharf ist. Die Gleichung (4.9) kann dann vereinfacht werden zu

$$w_{uf}(E, F, T) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{\Psi_{uf}(E, F) - \Psi_u^{\min}(E, F)}{kT}}. \quad (4.10)$$

Die Wahrscheinlichkeit w_{uf} ist eine Funktion der äußeren Lasten E , F und T . τ ist eine charakteristische Zeit. Sie berücksichtigt die Häufigkeit der Zellen, die die Energie der Barriere haben. Es gibt fünf weitere Übergangswahrscheinlichkeiten w_{fu} , w_{df} , w_{fd} , w_{ud} und w_{du} , die auf die gleiche Weise ermittelt werden.

Jeder der sechs möglichen Übergänge ändert die Zahl der Zellen in den Potentialtöpfen. Motiviert durch die Behandlung von ähnlichen Übergängen mit thermischer Bewegung in [36], betrachten wir die Umwandlungen zwischen den Zell-Typen als aktivierte Prozesse. In anderen Worten: Wir schreiben Ratengleichungen für die Fraktionen n_u von *up*-Zellen und n_d von *down*-Zellen in der Form

$$\begin{aligned} \frac{dn_u}{dt} &= \underline{-w_{ud}n_u + w_{du}n_d} - w_{uf}n_u + w_{fu}n_f, \\ \frac{dn_d}{dt} &= \underline{-w_{du}n_d + w_{ud}n_u} - w_{df}n_d + w_{fd}n_f. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Die dritte Ratengleichung für die Fraktion n_f von *flat*-Zellen kann aufgrund der Nebenbedingung $n_f = 1 - n_u - n_d$ weggelassen werden. Die Terme in den rechten Seiten mit den Minuszeichen sind Verlustterme und berücksichtigen, daß Zellen aus ihrer Potentialmulde herausspringen können. Die Anzahl dieser Zellen ist proportional der Zahl der Zellen im Potentialtopf. Entsprechend berücksichtigen die Terme mit den Pluszeichen, den Zugewinn durch das Hereinspringen von Zellen aus benachbarten Töpfen. Ihre Anzahl ist proportional der Zahl der Zellen in der Potentialmulde aus der sie ursprünglich herkommen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten stellen dabei die Proportionalitätsfaktoren dar.

Wir wählen die Modellparameter $-\alpha, \beta, \gamma, \alpha_f, \gamma_f, l_f, l_s, p_s$ — derart, daß die Energiebarriere für den direkten Übergang $up \leftrightarrow down$ stets größer ist als die Energiebarrieren für $up \leftrightarrow flat$ und $down \leftrightarrow flat$. Dies ist motiviert durch die Überlegungen in Kapitel 2, da die Zellen beim Übergang erst den *flat*-Zustand passieren. Die Wahrscheinlichkeiten w_{ud} und w_{du} sind daher sehr klein, und wir vernachlässigen die unterstrichenen Terme in (4.11).

4.3 Zusammenfassung der Gleichungen

Zunächst werden die Modellparameter – $\alpha, \beta, \gamma, \alpha_f, \gamma_f, l_f, l_s, p_s$ – gewählt und damit die gesamte potentielle Energie vorgegeben, daraus erhält man die Ratengleichungen als gekoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung. Sie lauten:

$$\begin{aligned} \tau \frac{dn_u}{dt} &= -e \frac{\Psi_{uf}(E, F) - \Psi_u^{\min}(E, F)}{kT} n_u + e \frac{\Psi_{uf}(E, F) - \Psi_f^{\min}(E, F)}{kT} n_f, \\ \tau \frac{dn_d}{dt} &= -e \frac{\Psi_{df}(E, F) - \Psi_d^{\min}(E, F)}{kT} n_d + e \frac{\Psi_{df}(E, F) - \Psi_f^{\min}(E, F)}{kT} n_f. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Die fünf Größen $\Psi_{uf}, \Psi_{df}, \Psi_u^{\min}, \Psi_d^{\min}$ und Ψ_f^{\min} sind bekannte Funktionen der äußeren Lasten E und F . Falls E, F und T als Funktionen der Zeit t und Anfangsbedingungen für die Fraktionen n_u und n_d vorgegeben werden, liefert die numerische Lösung von (4.12) $n_u(t)$ und $n_d(t)$.

Nachdem die Verteilung der Zellen berechnet wurde, können wir $P(t)$ und $L(t)$ über

$$\begin{aligned} P &= p_u n_u + p_d n_d + p_f n_f \\ L &= l_u n_u + l_d n_d + l_f n_f \end{aligned} \quad (4.13)$$

ermitteln. Der Erwartungswert für die Polarisierung $P(t)$ einer Zelle ergibt sich aus der mit den Fraktionen gewichteten Summe der Erwartungswerte p_u, p_d und p_f der Polarisierungen der drei Zelltypen. Analog folgt der Erwartungswert für die Länge $L(t)$ einer Zelle aus den Erwartungswerten für die Längen der Zellen l_u, l_d und l_f und den entsprechenden Fraktionen. Wir nehmen wie bei der Argumentation für Gl. (4.10) an, daß die Erwartungswerte durch die Koordinaten $(p_\delta^{\min}, l_\delta^{\min})$ (mit $\delta = \{u, d, f\}$) der Minima der entsprechenden potentiellen Energien gegeben und damit Funktionen von E und F sind.

Kapitel 5

Numerische Simulationen von Hysteresen

Die folgenden Abbildungen zeigen berechnete isotherme Hysteresen unter verschiedenen Belastungen. Für die numerischen Rechnungen wurden alle Ausdrücke in eine dimensionslose Form überführt. Die folgende Tabelle gibt die verwendeten Größen an, dabei ist $\Psi_0 := \Psi_{uf}(E, F)|_{E=0, F=0}$ die Höhe der Energiebarriere ohne Last und m sei die Masse einer Zelle.

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi} &= \frac{\Psi}{\Psi_0}, & \tilde{l} &= \frac{l}{l_s}, & \tilde{p} &= \frac{p}{p_s}, & \tilde{E} &= \frac{p_s}{\Psi_0} E, \\ \tilde{F} &= \frac{l_s}{\Psi_0} F, & \tilde{\alpha} &= \frac{l_s^2}{\Psi_0} \alpha, & \tilde{\beta} &= \frac{l_s p_s}{\Psi_0} \beta, & \tilde{\gamma} &= \frac{p_s^2}{\Psi_0} \gamma, \\ \tilde{\alpha}_f &= \frac{l_s^2}{\Psi_0} \alpha_f, & \tilde{\gamma}_f &= \frac{p_s^2}{\Psi_0} \gamma_f, & \Theta &= \frac{k}{\Psi_0} T, & \tilde{t} &= \sqrt{\frac{\Psi_0}{m l_s^2}} t. \end{aligned} \tag{5.1}$$

In den Abbildungen wird darauf verzichtet, Zahlenwerte an die Achsen zu schreiben, da hier rein qualitativ die Fähigkeiten des Modells demonstriert werden sollen. Dazu werden folgende Werte für die Modellparameter gewählt, die das gemessene Verhalten in Abb. 8.1 qualitativ gut wiedergeben:

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha} &= 70, & \tilde{\beta} &= 50, & \tilde{\gamma} &= 70, & \tilde{\alpha}_f &= 35, & \tilde{\gamma}_f &= 35, \\ \tilde{p}_s &= 1, & \tilde{l}_s &= 1, & \tilde{l}_f &= 0.4, & \tilde{\tau} &= 1, & \Theta &= 2.0. \end{aligned} \tag{5.2}$$

Diese Werte gelten für alle nachfolgenden Rechnungen. In Kapitel 8 finden sich Messungen zum qualitativen Vergleich mit den berechneten Hysteresen und im Anhang ist die

Vorgehensweise zur numerischen Lösung beschrieben. Man beachte, daß mit $\Theta = 2$ offenbar die dimensionsbehaftete Temperatur wegen $T = \frac{\Psi_0}{k} \Theta$ einige Größenordnungen zu hoch ist. Durchgeführte Testrechnungen zeigten, daß bei kleineren Werten für Θ die thermische Aktivierung zu gering ist, um eine Umpolung zu gewährleisten. Dies ist ein Aspekt, der in einer weiterführenden Arbeit noch Beachtung erfordert.

5.1 Polarisations- und Schmetterlingshysterese

Wir beginnen mit dem Aufbringen eines zyklischen elektrischen Feldes ohne mechanische Belastung. Die Abb. 5.1 zeigt oben das angelegte elektrische Feld $E(t)$ und die Polarisation $P(t)$. In der Mitte von Abb. 5.1 sind die Fraktionen $\{n_u(t), n_d(t), n_f(t)\}$ und die Länge $L(t)$ darstellt. Schließlich zeigt Abb. 5.1 unten die Polarisationshysterese $P(E)$ und die Schmetterlingshysterese $L(E)$. Die Buchstaben O, A, B, C, D, C' und A' bezeichnen dabei charakteristische Zustände. Die zunächst unpolarisierte und kurze Probe startet mit einer gleichverteilten Anzahl von *up*-, *down*- und *flat*-Zellen in Punkt O . Mit steigendem E wächst die Fraktion n_u der *up*-Zellen auf Kosten der anderen Fraktionen bis zum Punkt B , da die zugehörigen Zellen durch das elektrische Feld in *up*-Zellen konvertiert werden. Dieser Vorgang wird durch einen starken Anstieg der Polarisation und der Länge begleitet. Jede weitere Erhöhung des elektrischen Feldes über Punkt B hinaus führt zu einem linearen piezoelektrischen Verhalten. Bei der Entfernung des Feldes beobachtet man eine remanente Länge L_R und eine remanente Polarisation P_R . Bei Verringerung von E beginnen ab dem Punkt C bereits die ersten *up*-Zellen zu *down*-Zellen zu transformieren und passieren dabei den *flat*-Zustand, wobei die Fraktion n_f ihr Maximum bei C' besitzt. Dort erreicht die Länge der Probe ihr Minimum, allerdings wird nicht die gleiche Verteilung von Zellen wie im Startpunkt O erreicht. Daher stimmen auch die Längen bei O und C' nicht überein und da auch n_u und n_d unterschiedlich sind, haben wir in C' eine nicht verschwindende Polarisation. Der Umpolungsvorgang endet im Punkt D , wo alle Zellen im *down*-Zustand vorliegen. Begleitet wird dies ab C' von einem starken Anstieg der Länge und die Polarisation ändert ihre Richtung. Ab dem Punkt D liefert eine weitere Verringerung des elektrischen Feldes wieder ein piezoelektrisches Verhalten. Die Probe weist nun nach dem Entfernen des Feldes eine negative remanente Polarisation $-P_R$ und die remanente Länge L_R auf. Der Pfad $A \rightarrow A' \rightarrow B$ ist analog zu $C \rightarrow C' \rightarrow D$, außer daß hier das elektrische Feld wieder zunimmt und nun die *down*-Zellen über den *flat*-Zustand in *up*-Zellen überführt werden.

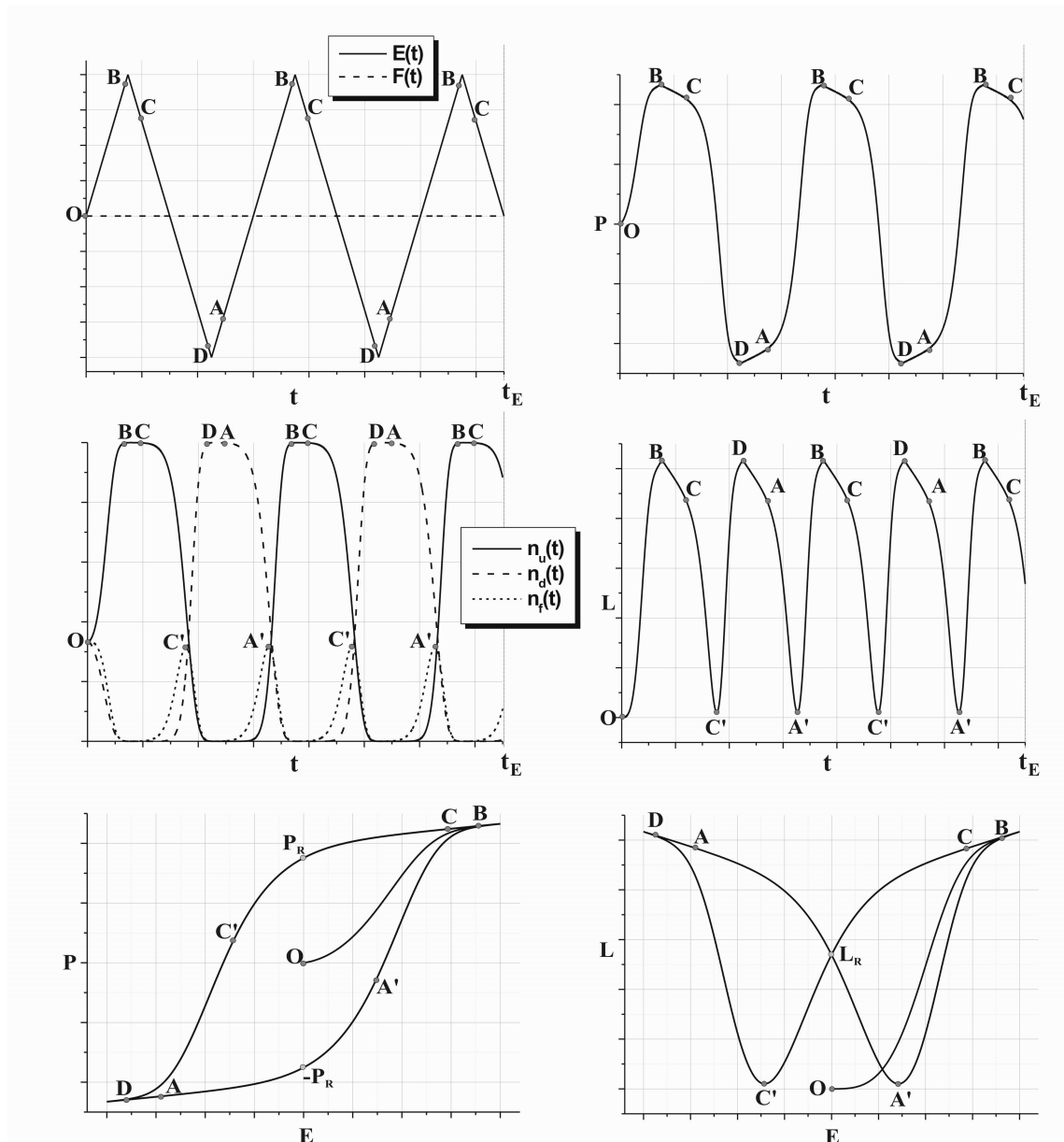


Abbildung 5.1: (oben) Angelegtes elektrisches Feld | Polarisation P über der Zeit t
 (Mitte) Fraktionen der Zellen | Länge L über der Zeit t
 (unten) Polarisationshysterese | Schmetterlingshysterese
 (Die Bezeichnungen korrespondieren zu denen in Abb. 2.5 auf S. 11)

5.2 Einfluß der Temperatur

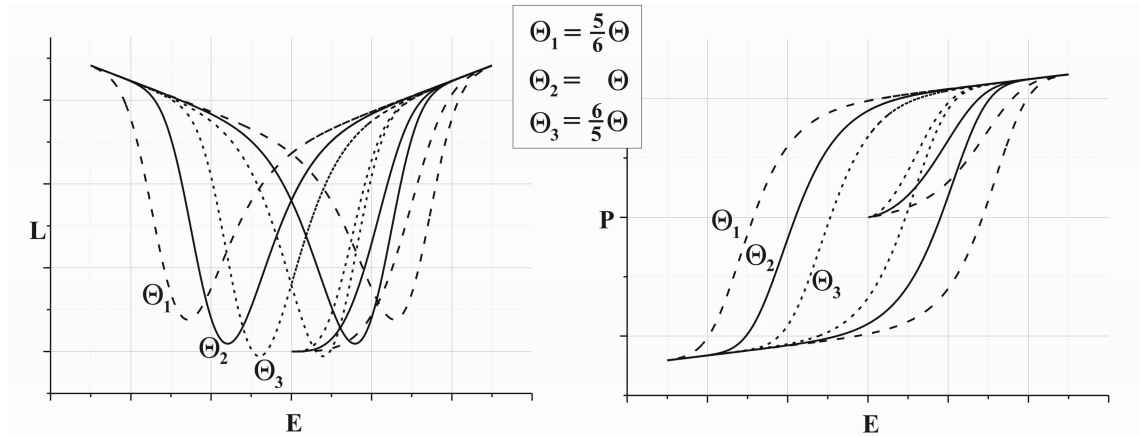


Abbildung 5.2: Hysteresen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Wenn die Zellen einer höheren Temperatur ausgesetzt sind, können sie höhere Energiebarrieren überwinden. Man braucht dann ein schwächeres elektrisches Feld, um den Umpolungsvorgang zu initiieren. Als Folge davon erhält man schmalere Hysteresen bei hoher Temperatur bzw. breitere bei niedriger Temperatur (Abb. 5.2). Da ein stärkeres elektrisches Feld für die *flat*-Zellen ungünstig ist, hat man bei tiefen Temperaturen eine kleinere Längenänderung während des Umpolungsvorgangs. Mit anderen Worten, die maximale Anzahl der *flat*-Zellen sinkt mit kleiner werdender Temperatur (Abb. 5.2 links).

5.3 Ratenabhängigkeit

Die Geschwindigkeit, mit der das elektrische Feld verändert wird, hat ebenfalls Einfluß auf das Hystereseverhalten, da der Umschaltprozeß nicht instantan erfolgt. Die Abbildung 5.3 demonstriert diesen Effekt für drei verschiedene Zeiten $t_E^1 < t_E^2 < t_E^3$, wobei diese die Zeit angeben, in der die Belastung (Abb. 5.1 oben links) aufgebracht wird. Eine kleine Zeit bewirkt eine große Geschwindigkeitsänderung und daraus resultiert eine breitere Hysterese, da der Umpolungsvorgang gewissermaßen der äußeren Belastung stärker hinterher läuft. Umgekehrt bedeutet eine längere Zeit das Auftreten von schmalen Hysteresen. In diesem Modell können im Extremfall einer sehr langen Zeit t_E die Hysteresen zu einer Linie zusammenschrumpfen, da wir keine Grenzflächeneffekte der Domänenstruktur berücksichtigt haben. Anders ausgedrückt: Die Hysteresen in diesem Modell resultieren aus dem Nachlaufen des Umpolungsvorgang hinter der äußeren

Belastung.

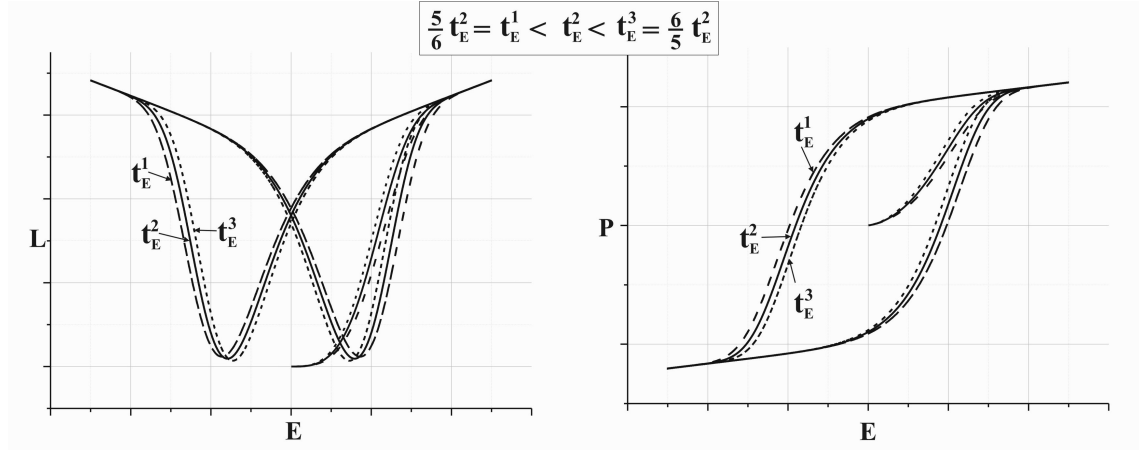


Abbildung 5.3: Ratenabhängigkeit der Hysteresen.

5.4 Konstante mechanische Belastung

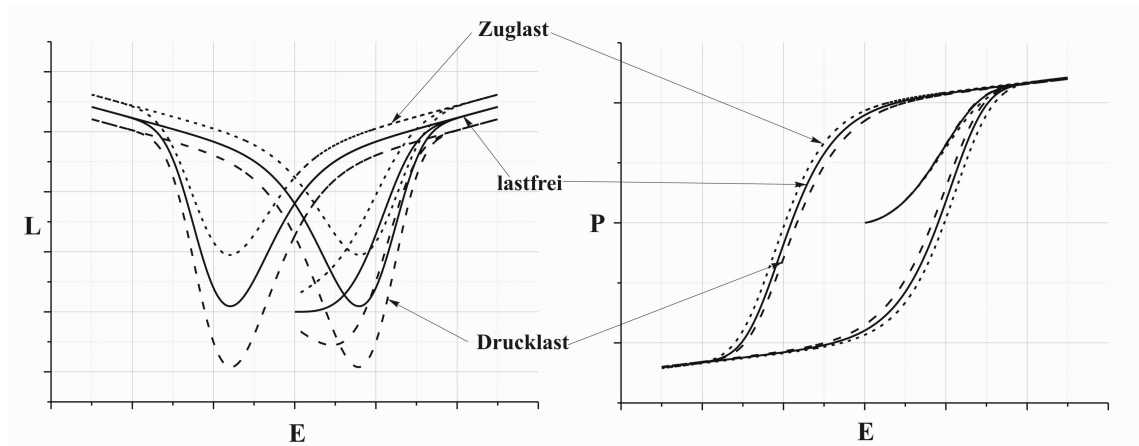


Abbildung 5.4: Hysteresen unter einer konstanten mechanischen Last.

Eine Zuglast bevorzugt die *up*- und *down*-Zellen, so daß während des Umpolungsvorgangs weniger *flat*-Zellen auftreten und damit die Längenänderung kleiner ausfällt (Abb. 5.4). Gleichzeitig bewirkt die Zuglast, daß der Abstand der Potentialtöpfe vergrößert und damit die Energiebarrieren erhöht werden. Demzufolge ist ein größeres elektrisches Feld für den Umpolungsvorgang notwendig und dies führt zu breiteren Hysteresen.

Andererseits liegen die *flat*-Zellen bei einer Drucklast günstiger, da der *flat*-Potentialtopf unter dieser Last tiefer liegt als die anderen beiden Töpfe. Die maximale Zahl der *flat*-Zellen beim Umpolungsvorgang steigt und somit beobachtet man eine größere Längenänderung beim Umpolen (Abb. 5.4). Die Drucklast rückt die Potentialtöpfe gleichzeitig zusammen und führt zu schmalere Hysteresen, da die Energiebarrieren für die Umpolung herabgesetzt werden.

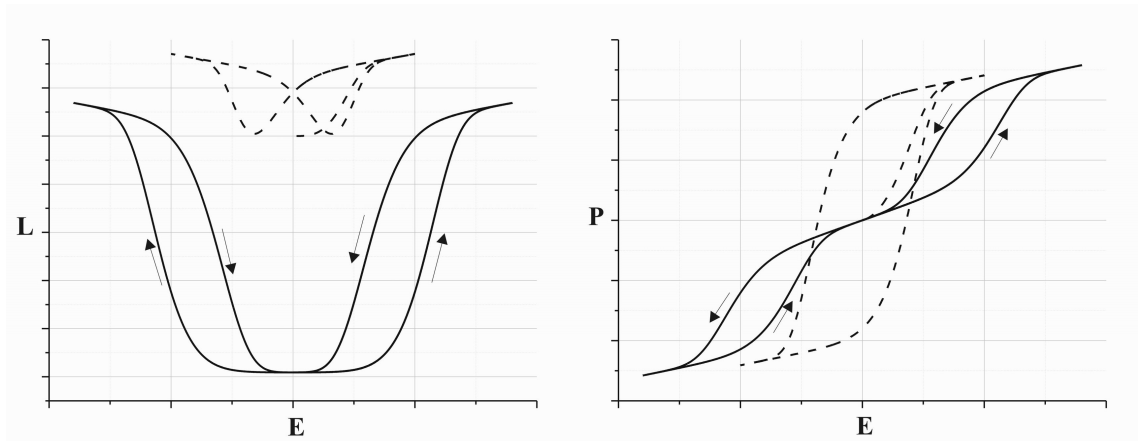


Abbildung 5.5: Eine ausreichend große Drucklast führt zu zwei getrennten Hystereseregionen (die gestrichelten Kurven zeigen den lastfreien Fall).

Durch eine besonders starke Drucklast kann das Minimum des Paraboloids der *flat*-Zellen so tief liegen, daß ohne ein elektrisches Feld nur der *flat*-Zustand vorherrscht. Um eine Umpolung zu erreichen, ist ein starkes Feld nötig, dabei ist der *flat*-Zustand nicht mehr nur eine Zwischenstufe für den Übergang *up* \leftrightarrow *down*. Für $E > 0$ findet der Übergang ausschließlich zwischen *flat* und *up* statt, während wir für $E < 0$ einen Übergang zwischen *flat* und *down* beobachten. Aufgrund dieser beiden möglichen Übergänge erhalten wir zwei getrennte Hystereseregionen (Abb. 5.5). Da bei $E = 0$ nur der *flat*-Zustand vorliegt, hat die Probe keine remanente Polarisation und Länge.

5.5 Zyklische mechanische Belastung bei konstantem elektrischen Feld.

Wir legen ein konstantes schwaches elektrisches Feld an, das keinen Umpolungsvorgang initiieren kann, aber je nach Ausrichtung entweder die *up*- oder die *down*-Zellen bevorzugt. Zunächst wird an die Probe eine wachsende Zuglast $F > 0$ angelegt, bevor man anschließend eine Drucklast $F < 0$ aufbringt. Das resultierende Verhalten ist

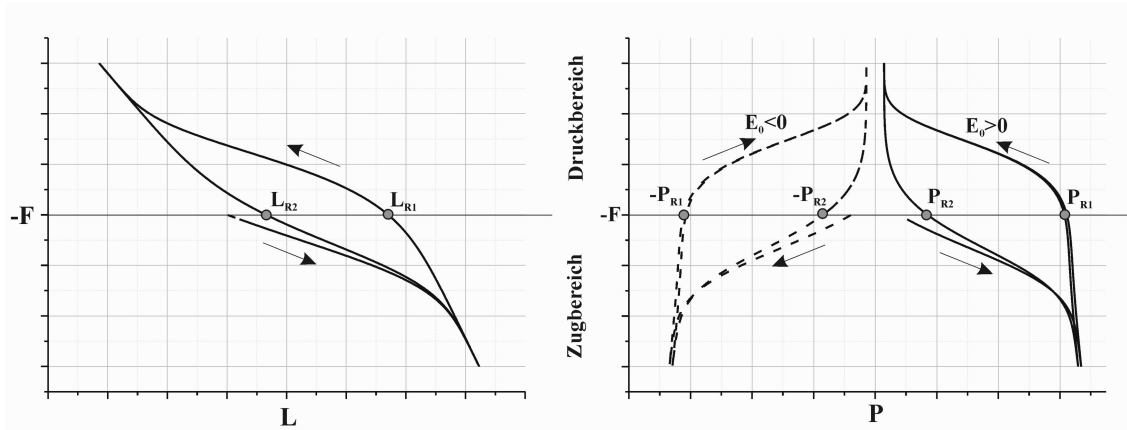


Abbildung 5.6: Längenänderung durch eine mechanische Belastung (links). Korrespondierende Polarisationshysterese für ein schwaches positives und negatives elektrisches Feld (rechts).

in Abb. 5.6 wiedergegeben. Man beachte dabei, daß auf der Ordinate $-F$, also eine Drucklast, aufgetragen ist. Im Falle eines positiven elektrischen Feldes $E = E_0$ beobachten wir während der Belastung im Wesentlichen einen Übergang zwischen *flat* und *up*. Entsprechend sehen wir bei einem negativen elektrischen Feld $E = -E_0$ im Wesentlichen den Übergang *flat* \leftrightarrow *down*. Die Zuglast bevorzugt die *up*- bzw. *down*-Variante, so daß beim Übergang *flat* \leftrightarrow *up/down* die Länge und die Polarisation stark zunehmen, bis alle *flat*-Zellen verschwunden sind und man den piezoelektrischen Effekt bei großer Zuglast vorfindet. Nachdem die Last entfernt wurde ($F = 0$), behält die Probe eine remanente Länge L_{R1} und eine remanente Polarisation $P_{R1}(E = E_0)$ bzw. $-P_{R1}(E = -E_0)$ bei, da die meisten *up*- bzw. *down*-Zellen nicht in den ursprünglichen *flat*-Zustand zurückkehren. Um dies zu bewerkstelligen, muß eine wachsende Drucklast $F < 0$ aufgebracht werden. Sie führt zu einer starken Abnahme der Länge und der Polarisation beim Übergang *up, down* \leftrightarrow *flat*, bis die Probe bei großer Drucklast nur noch aus *flat* Zellen besteht. Eine weitere Steigerung der Druckbelastung zeigt dann piezoelektrisches Verhalten der Probe. Wird die Drucklast auf Null zurückgefahren, so erhalten wir eine zweite remanente Länge L_{R2} und eine zweite remanente Polarisation $P_{R2}(E = E_0)$ bzw. $-P_{R2}(E = -E_0)$. Im $F - L$ -Diagramm (Abb. 5.6 links) sieht man keinen Unterschied für $E = \pm E_0$, da die *up*- und *down*-Zellen dieselbe vertikale Länge beitragen.

Die Abb. 5.7 zeigt den Einfluß verschieden großer elektrischer Felder $E_1 < E_2 < E_3 < 0 < E_4$ auf die $F - L$ - und $F - P$ -Hysteresen im Druckbereich, wobei $|E_3| = |E_4|$ gilt. Im $F - L$ -Diagramm spielt nur der Betrag des elektrischen Feldes eine Rolle und

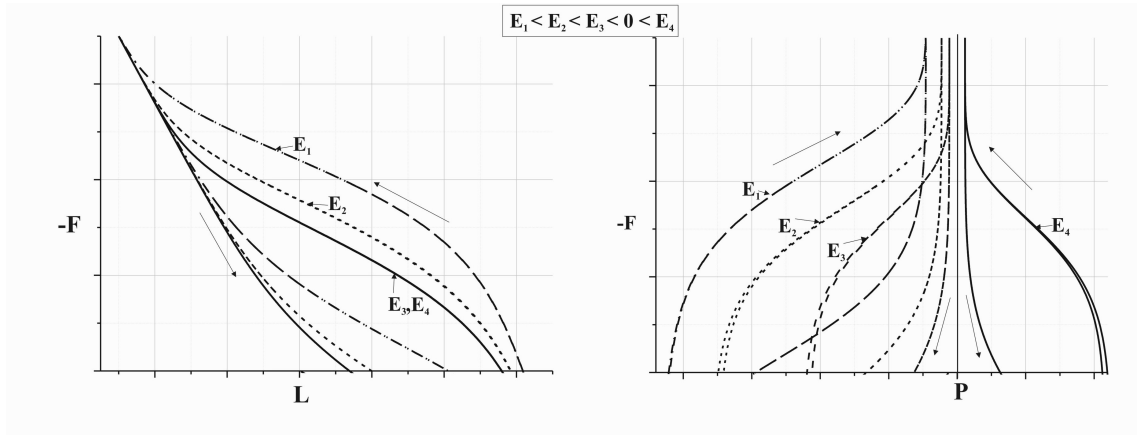


Abbildung 5.7: Die Fließlasten werden durch ein elektrisches Feld beeinflusst.

bewirkt eine Erhöhung der Übergangslast für die Transformation $up/down \rightarrow flat$, da ein stärkeres Feld up - bzw. $down$ -Zellen bevorzugt und eine höhere Last erforderlich ist, um diese in den $flat$ Zustand zu überführen. Die Erhöhung der Übergangslast ist ebenfalls im $F - P$ -Diagramm zu sehen, wobei sich hier das Vorzeichen und der Betrag des elektrischen Felds entsprechend auf die beobachtete Polarisation niederschlägt.

5.6 Relaxation

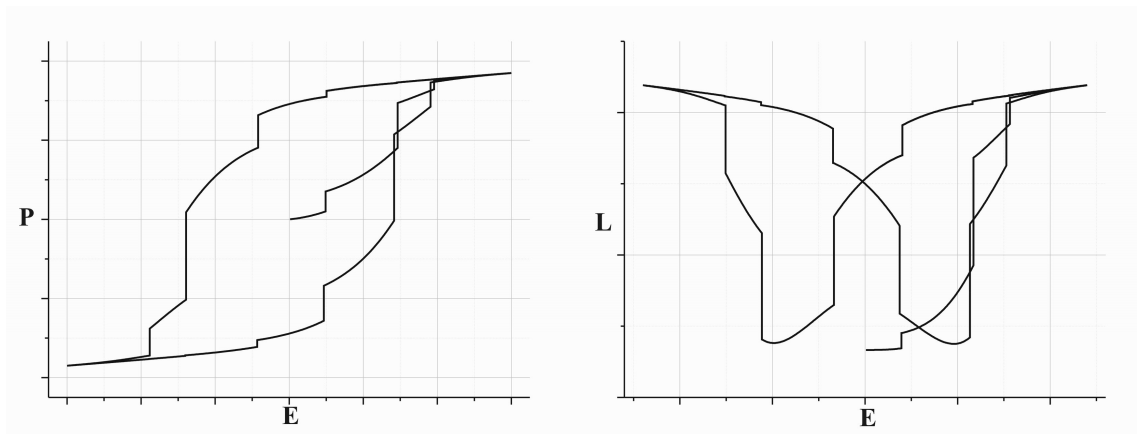


Abbildung 5.8: Relaxation der Länge und der Polarisation bei kurzzeitig konstant gehaltenem elektrischen Feld.

Wir belasten die Probe mit einem zyklischen elektrischen Feld ohne mechanische Belastung. Zu verschiedenen Zeiten wird das elektrische Feld kurzzeitig konstant ge-

halten und man beobachtet, daß die Länge und die Polarisierung nicht konstant bleiben. Dies sieht man an den senkrechten Linien in Abb. 5.8, die keine instantanen Sprünge darstellen, sondern auf die Relaxation der Länge und der Polarisierung zurückzuführen sind. Daß das Modell dieses Verhalten liefert, ist nicht überraschend, da wir schließlich die Verteilung der Zellen über Ratengleichungen bestimmen.

5.7 Kombinierte mechanische und elektrische Belastung

Die kombinierte Anwendung eines elektrischen Feldes und einer mechanischen Last führt zu asymmetrischen Hysteresen. In Abb. 5.9 sind zwei Fälle angegeben. Im ersten Fall haben sowohl das elektrische Feld als auch die mechanische Last dasselbe Vorzeichen und die zugehörigen Hysteresen sind durch die durchgezogenen Kurven gegeben. Für $E > 0$ haben wir gleichzeitig eine Zuglast vorliegen und beide Belastungen benachteiligen die *flat*-Zellen. Dadurch ist die Längenänderung während des Umpolungsvorgangs klein. Andererseits erfährt die Probe für $E < 0$ zusätzlich eine den *flat*-Zustand fördernde Drucklast, so daß in diesem Bereich die Längenänderung groß ist. Konsequenterweise ist auch die Polarisationshysterese nicht symmetrisch, da eine Zuglast (für $E > 0$) eine breitere Hysterese verursacht, während eine Drucklast (für $E < 0$) für eine schmalere Hysterese sorgt.

Der zweite Fall, bei dem die Vorzeichen der mechanischen und der elektrischen Belastung unterschiedlich sind, wird durch die gestrichelten Hysteresen in der Abb. 5.9 repräsentiert. Wir sehen zunächst ein unterschiedliches Startverhalten. Die ansteigende Drucklast führt zur Steigerung der Anzahl der *flat*-Zellen, was eine Verkürzung der Probe bewirkt, bevor das positive elektrische Feld stark genug ist, um ein Umklappen der Zellen in den *up*-Zustand zu erzwingen. Nach Abschluß des Startverhaltens ist die Schmetterlingshysterese für den zweiten Belastungsfall das Spiegelbild des ersten Falls. Die Polarisationshysterese ist dann punktsymmetrisch zu der des ersten Falls.

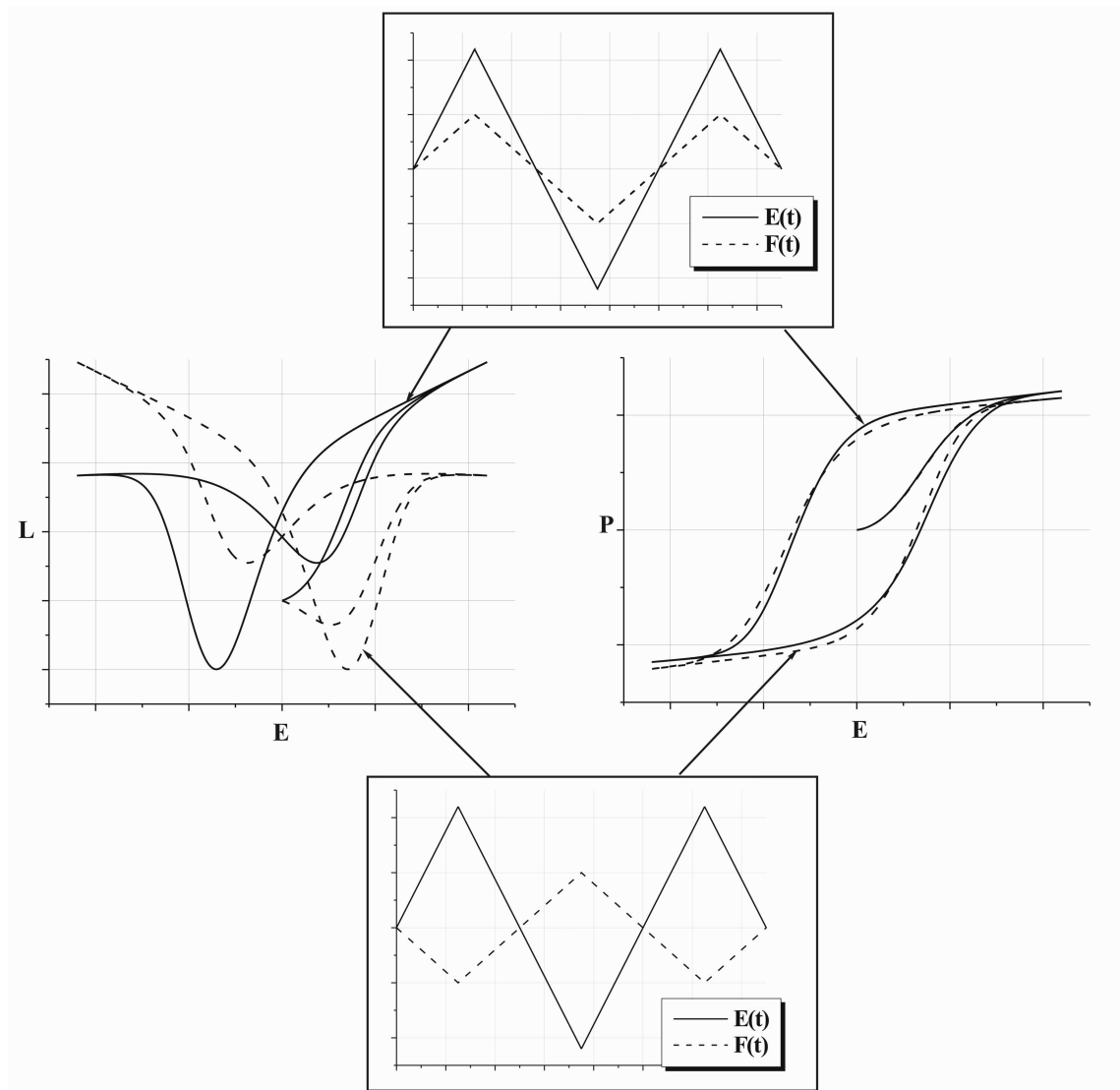


Abbildung 5.9: *Hysteresen unter kombinierter Belastung durch eine mechanische Last und durch ein elektrisches Feld (kleine Bilder zeigen den entsprechenden Lastfall).*

Kapitel 6

Zweiachsige Belastung

Wir betrachten in diesem Kapitel eine ebene zweiachsige Belastung eines ferroelektrischen Polykristalls und geben ein Modell dafür an. Die Polarisierung P_i und der Deformationsgradient F_{ij} werden in Abhängigkeit der äußeren Lasten, d.h. der Temperatur T , des Spannungstensors t_{ij} und des elektrischen Feldes E_i , als Funktionen der Zeit bestimmt ($i, j = \{1, 2\}$). Das Modell folgt den Ausführungen von Achenbach&Atanackovic&Müller [1], die solch ein Modell für Formgedächtnislegierungen präsentiert haben.

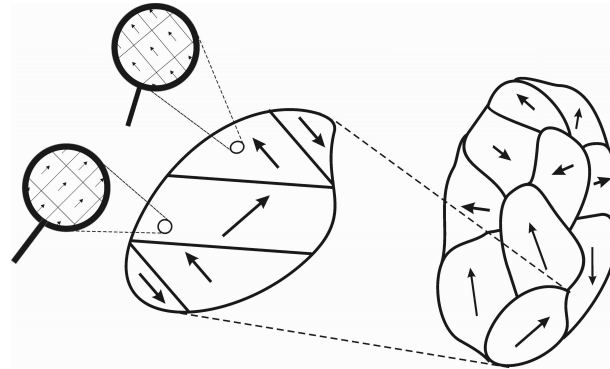


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung eines ferroelektrischen Polykristalls.

Wir stellen uns dazu einen ferroelektrischen Polykristall vor, der sich aus verschiedenen orientierten Kristalliten zusammensetzt (Abb. 6.1), wobei jeder Kristallit für sich eine Domänenstruktur aufweist (ähnlich wie in Abb. 2.3). Die Orientierung der Kristallite ist durch die Richtung ihrer Polarisation gegeben. Die Idee des Modells ist es, den Beitrag der Polarisation und der Länge eines jedes Kristallits mit dem eindimensionalen Modell aus Kapitel 4 unter Berücksichtigung seiner Orientierung zu bestimmen. Damit wird jedes Kristallit als ein Stapel von *up*-, *down*- und *flat*-Zellen betrachtet (Abb. 6.2). Die gesamte Polarisation und Länge des Polykristalls ergibt sich aus

der Superposition der Beiträge der einzelnen Kristallite. Die Superposition impliziert, daß wir in dem Modell eine gegenseitige Durchdringung der Kristallite im Zuge ihrer Längenänderung und Rotation aufgrund der äußeren Belastung zulassen und somit die Grenzflächen bzw. Korngrenzen zwischen den Kristalliten nicht in das Modell einfließen.

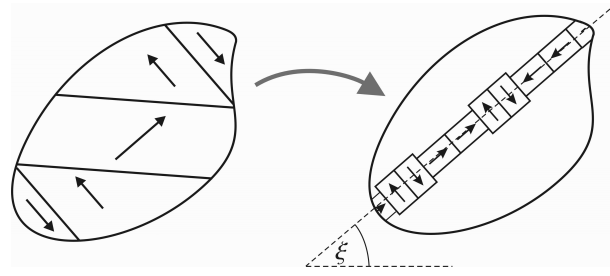


Abbildung 6.2: Ein Kristallit wird als ein Stapel von up-, down- und flat-Zellen modelliert. ξ charakterisiert die Orientierung.

6.1 Modifizierung des eindimensionalen Modells

Zunächst müssen die Gleichungen des eindimensionalen Modells für die zweiachsige Belastung eines Kristallits modifiziert werden. Die Orientierungsrichtung des Kristallits bildet mit der horizontalen Achse den Winkel ξ (Abb. 6.2). Dieser wird im folgenden zur Charakterisierung der Orientierung verwendet.

Die Gleichungen (4.5), (4.6), (4.7) für die potentiellen Energien der up-, down- und flat-Zellen werden umgeschrieben zu

$$\Psi_u^\xi(p, l, E_\xi, \sigma_\xi) = \alpha(l - l_s)^2 - \beta(l - l_s)(p - p_s) + \gamma(p - p_s)^2 - E_\xi p - \sigma_\xi Al,$$

$$\Psi_d^\xi(p, l, E_\xi, \sigma_\xi) = \alpha(l - l_s)^2 + \beta(l - l_s)(p + p_s) + \gamma(p + p_s)^2 - E_\xi p - \sigma_\xi Al, \quad (6.1)$$

$$\Psi_f^\xi(p, l, E_\xi, \sigma_\xi) = \alpha_f(l - l_s)^2 + \gamma_f p^2 - E_\xi p - \sigma_\xi Al.$$

Die Ratengleichungen (4.11) für einen Kristallit der Orientierung ξ erhalten die Form

$$\begin{aligned} \tau \frac{dn_u^\xi}{dt} &= -e \frac{\Psi_{uf}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_u^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT} n_u^\xi \\ &\quad + e \frac{\Psi_{uf}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_f^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT} n_f^\xi, \\ \tau \frac{dn_d^\xi}{dt} &= -e \frac{\Psi_{df}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_d^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT} n_d^\xi \\ &\quad + e \frac{\Psi_{df}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_f^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT} n_f^\xi, \end{aligned} \quad (6.2)$$

Die Erwartungswerte der Polarisierung und Länge einer Zelle (4.13)_{1,2} lauten nun

$$\begin{aligned} P_\xi &= p_u^{\xi, \min} n_u^\xi + p_d^{\xi, \min} n_d^\xi + p_f^{\xi, \min} n_f^\xi, \\ L_\xi &= l_u^{\xi, \min} n_u^\xi + l_d^{\xi, \min} n_d^\xi + l_f^{\xi, \min} n_f^\xi. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Der Index ξ kennzeichnet die Größen, die für einen Kristallit mit der Orientierung ξ gelten und ist nicht als Index für Koordinaten bzw. Komponenten einer Größe zu verstehen. Die Modellparameter $-\alpha, \beta, \gamma, \alpha_f, \gamma_f, l_s, p_s$ gelten für alle Kristallite. Insbesondere sind nicht die äußeren Lasten auf den ganzen Polykristall ausschlaggebend, sondern deren Beiträge in Orientierungsrichtung des Kristallits. E_ξ ist der Beitrag des äußeren elektrischen Feldes E_i und σ_ξ ist die Zug- bzw. Druckspannung auf den Kristallit aufgrund des äußeren Spannungstensors t_{ij} . Die mechanische Kraft, die der Kristallit erfährt, ist demnach durch $\sigma_\xi A$ gegeben, wobei A die Querschnittsfläche ist und wir nehmen der Einfachheit halber an, daß sie konstant bleibt.

6.2 Ratengleichung für den Deformationsgradienten

Im Allgemeinen besteht der Polykristall (Abb. 6.1) aus vielen verschiedenen orientierten Kristalliten. Daher nehmen wir eine kontinuierliche Verteilung von Orientierungen an und schreiben $g(\xi, t)d\xi$ für die Fraktion der Orientierungen, die einen Winkel zwischen ξ und $\xi + d\xi$ zu einer Zeit t haben. Die Verteilung ist ebenfalls eine Funktion der Zeit, da die Kristallite durch eine Belastung ihre Orientierung ändern können. Der Winkel in der Anfangs- bzw. in der Referenzkonfiguration wird mit ξ_o bezeichnet

und entsprechend ist $G(\xi_o)$ die korrespondierende Verteilung der Orientierungen in der Referenzkonfiguration. Da $g(\xi, t)$ und $G(\xi_o)$ Fraktionen sind, gelten die Bedingungen

$$\int_0^{2\pi} g(\xi, t) d\xi = 1 \quad \text{und} \quad \int_0^{2\pi} G(\xi_o) d\xi_o = 1. \quad (6.4)$$

Wir benötigen Gleichungen, die den Deformationsgradienten F_{ij} des Polykristalls mit den Längenänderungen und Orientierungen der Kristallite verknüpfen und betrachten zunächst einen Körper, der aus einem einzigen Kristallit besteht. Die Abbildung 6.3 zeigt für verschiedene Zeiten $t = 0, t, t + \Delta t$ die Konfiguration eines solchen Körpers.

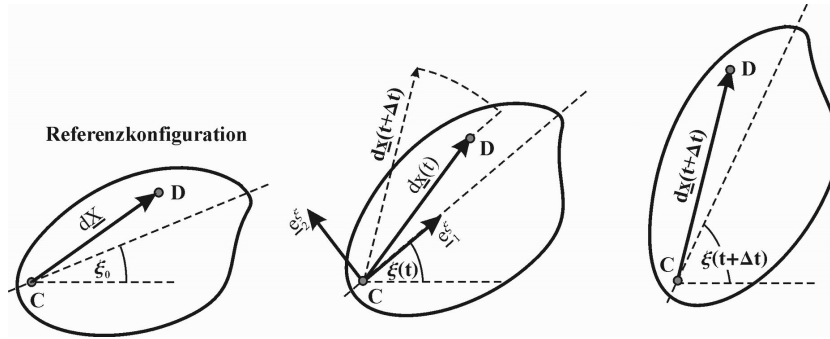


Abbildung 6.3: Ein Kristallit in seiner Referenzkonfiguration und zu zwei verschiedenen Zeiten t und $t + \Delta t$.

Die beiden Punkte C und D markieren zwei beliebige Positionen im Kristallit. Ihr Abstandsvektor ist $d\underline{X}$ in der Referenzkonfiguration, $d\underline{x}(t)$ zur Zeit t und $d\underline{x}(t + \Delta t)$ zur Zeit $t + \Delta t$. Wir können die Abstandsvektoren zu den Zeiten t und $t + \Delta t$ mittels des Deformationsgradienten F_{ij} auf die Referenzkonfiguration zurückführen und haben in der Indexschreibweise

$$dx_i(t) = F_{ij}(t) dX_j \quad \text{und} \quad dx_i(t + \Delta t) = F_{ij}(t + \Delta t) dX_j \quad (6.5)$$

bzw.

$$dx_i(t + \Delta t) - dx_i(t) = (F_{ij}(t + \Delta t) - F_{ij}(t)) dX_j \quad (6.6)$$

Andererseits können wir die Änderung $dx_i(t + \Delta t) - dx_i(t)$ durch die Längenänderung des Kristallits in Richtung der Orientierungsrichtung und einer Rotation additiv zusammensetzen solange wir annehmen, daß alle Änderungen klein sind. Wir schreiben mit dem Koordinatensystem, das durch die Einheitsvektoren \underline{e}_1^ξ und \underline{e}_2^ξ (Abb. 6.3 Mitte) gebildet wird

$$dx_i(t + \Delta t) - dx_i(t) = (L_\xi(t + \Delta t) - L_\xi(t)) \frac{dx_m(t) e_{1m}^\xi}{h} e_{1i}^\xi + \Delta Q_{im}^\xi dx_m(t). \quad (6.7)$$

Der Term $(L_\xi(t + \Delta t) - L_\xi(t))$ gibt den Erwartungswert der Längenänderung einer Zelle im Stapel (Abb. 6.2 rechts) wieder und wird über die Gl. (6.3)₂ ermittelt. $\frac{dx_m(t)e_{1m}^\xi}{h}$ gibt die Anzahl der Zellen an, die von $d\mathbf{x}(t)$ erfasst werden, dabei ist h (mit $l_f < h < l_s$) eine mittlere charakteristische Länge einer Zelle und der Einheitsvektor e_{1i}^ξ weist in Orientierungsrichtung des Kristallits. Der erste Summand auf der rechten Seite von Gl. (6.7) gibt damit die Änderung des Abstandsvektors der Punkte C und D in Orientierungsrichtung wieder. Der zweite Summand berücksichtigt die Rotation aufgrund der äußeren Belastung mit dem Rotationswinkel $\xi(t + \Delta t) - \xi(t)$. Die Rotationsmatrix hat für kleine Rotationswinkel die linearisierte Form

$$\Delta Q_{im}^\xi = \begin{pmatrix} 0 & -(\xi(t + \Delta t) - \xi(t)) \\ \xi(t + \Delta t) - \xi(t) & 0 \end{pmatrix}.$$

Die Gleichung (6.7) gilt für einen einzigen Kristallit. Da aber beliebig viele Kristallite auftreten können, nehmen wir an, daß jeder dieser Kristallite seinen Beitrag in der Form (6.7) gewichtet mit dem Anteil $g(\xi, t)d\xi$ ihres Vorkommens im Polykristall zur Änderung $dx_i(t + \Delta t) - dx_i(t)$ beiträgt. Man erhält

$$dx_i(t + \Delta t) - dx_i(t) = \int_0^{2\pi} ((L_\xi(t + \Delta t) - L_\xi(t)) \frac{dx_m(t)e_{1m}^\xi}{h} e_{1i} + \Delta Q_{im}^\xi dx_m(t)) g(\xi, t) d\xi. \quad (6.8)$$

Wir setzen Gl. (6.5) in Gl. (6.8) ein und führen einen Grenzübergang $\Delta t \rightarrow 0$ durch, damit erhält man folgende Ratengleichungen für die vier Komponenten des Deformationsgradienten

$$\dot{F}_{ij} = \int_0^{2\pi} g(\xi, t) \begin{bmatrix} \frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos^2 \xi & \frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos \xi \sin \xi - \dot{\xi} \\ \frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos \xi \sin \xi + \dot{\xi} & \frac{1}{h} \dot{L}_\xi \sin^2 \xi \end{bmatrix}_{im} F_{mj} d\xi \quad (6.9)$$

Dies ist die wichtigste Beziehung in diesem Modell für eine zweiachsige Belastung, da sie die makroskopische Deformation des Polykristalls mit den Längenänderungen und Rotationen seiner Kristallite verknüpft. In der rechten Seite von Gl. (6.9) treten drei noch zu bestimmende Größen auf, diese sind $\dot{\xi}$, $g(\xi, t)$ und \dot{L}_ξ . Sie werden in den nachfolgenden Abschnitten angegeben. Wir überprüfen $(\det \underline{\underline{F}})^\cdot$ und stellen fest, daß

$$(\det \underline{\underline{F}})^\cdot = \left(\int_0^{2\pi} g(\xi, t) \frac{1}{h} \dot{L}_\xi d\xi \right) \det \underline{\underline{F}} \quad (6.10)$$

gilt und somit das Modell keine Volumenerhaltung liefert, da $(\det \underline{\underline{F}})^\cdot = 0$ im Allgemeinen nicht angenommen werden kann.

6.2.1 Änderung der Orientierung

Um $\dot{\xi}$ zu bestimmen, berechnen wir zunächst ξ in Abhängigkeit von ξ_0 und F_{ij} . Dazu betrachten wir einen Einheitsvektor $\begin{pmatrix} \cos \xi_0 \\ \sin \xi_0 \end{pmatrix}_i$ eines Kristallits mit der Orientierung ξ_0 in seiner Referenzkonfiguration, der nach einer Deformation neue Koordinaten $n \begin{pmatrix} \cos \xi \\ \sin \xi \end{pmatrix}_i$ bekommt, und erhalten somit

$$n \begin{pmatrix} \cos \xi \\ \sin \xi \end{pmatrix}_i = F_{ij} \begin{pmatrix} \cos \xi_0 \\ \sin \xi_0 \end{pmatrix}_j. \quad (6.11)$$

Dabei ist n die neue Länge des Vektors. Der Winkel ξ ist damit nach Umstellen von Gl. (6.11) eine Funktion von F_{ij} und ξ_0

$$\xi(\xi_0, t) = \arctan \frac{F_{21} \cos \xi_0 + F_{22} \sin \xi_0}{F_{11} \cos \xi_0 + F_{12} \sin \xi_0} \quad (6.12)$$

Die zeitliche Ableitung von ξ ist mit Gl. (6.12) demnach

$$\dot{\xi} = \frac{\partial \xi}{\partial F_{ij}} \dot{F}_{ij} = f(\xi_0, F_{ij}, \dot{F}_{ij}). \quad (6.13)$$

Sie ist eine längere, aber explizit bekannte Funktion von ξ_0 , F_{ij} und \dot{F}_{ij} , insbesondere ist sie linear in \dot{F}_{ij} .

6.2.2 Verteilungsfunktion der Orientierungen

Es wird angenommen, daß sich die Zahl der Kristallite während der Deformation nicht ändert und dies wird durch die Bedingung

$$g(\xi, t) d\xi = G(\xi_0) d\xi_0 \quad (6.14)$$

ausgedrückt. Wir können so die Verteilungsfunktion $g(\xi, t)$ auf die Verteilung $G(\xi_0)$ in der Referenzkonfiguration zurückführen, dazu wird die Gleichung (6.11) nach ξ_0 umgestellt und ergibt

$$\xi_0(\xi, t) = \arctan \frac{F_{11} \sin \xi - F_{21} \cos \xi}{F_{22} \cos \xi - F_{12} \sin \xi}. \quad (6.15)$$

Ableitung von ξ_0 nach ξ liefert

$$\frac{\partial \xi_0}{\partial \xi} = \frac{1}{(F_{22} \cos \xi - F_{12} \sin \xi)^2 + (F_{11} \sin \xi - F_{21} \cos \xi)^2}. \quad (6.16)$$

Die Kombination der drei Gleichungen (6.14), (6.15) und (6.16) liefert die gesuchte Beziehung für $g(\xi, t)$. Sie lautet

$$g(\xi, t) = G\left(\arctan \frac{F_{21} \cos \xi_0 + F_{22} \sin \xi_0}{F_{11} \cos \xi_0 + F_{12} \sin \xi_0}\right) \cdot \frac{1}{(F_{22} \cos \xi - F_{12} \sin \xi)^2 + (F_{11} \sin \xi - F_{21} \cos \xi)^2} \quad (6.17)$$

6.2.3 Längenänderung

Die letzte unbekannte Größe in den Ratengleichungen (6.9) für F_{ij} ist die zeitliche Ableitung des Erwartungswertes der Länge einer Zelle \dot{L}_ξ in einem Kristallit der Orientierung ξ . Man erinnere sich, daß L_ξ durch Gl. (6.3)₂ gegeben ist und in der rechten Seite die Fraktionen und die Erwartungswerte für die Länge von *up*-, *down*- und *flat*-Zellen stehen. Ferner erinnern wir uns, daß diese Erwartungswerte als die Ordinatenwerte der Minima der entsprechenden Potentialtöpfe angenommen wurden (\rightarrow Abschnitt 4.3). Hier werden die potentiellen Energien durch die Gleichungen (6.1)_{1,2,3} repräsentiert, daher sind l_u^ξ , l_d^ξ und l_f^ξ Funktionen von E_ξ und σ_ξ . Insbesondere hängen sie nicht von der Temperatur ab. Wir können also die zeitliche Ableitung von L_ξ schreiben als

$$\dot{L}_\xi = \frac{\partial L_\xi}{\partial E_\xi} \dot{E}_\xi + \frac{\partial L_\xi}{\partial \sigma_\xi} \dot{\sigma}_\xi + l_u^\xi \dot{n}_u^\xi + l_d^\xi \dot{n}_d^\xi + l_f^\xi \dot{n}_f^\xi. \quad (6.18)$$

Die Ableitungen $\frac{\partial L_\xi}{\partial E_\xi}$ und $\frac{\partial L_\xi}{\partial \sigma_\xi}$ ergeben sich aus Gl. (6.3) zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial L_\xi}{\partial E_\xi} &= \frac{\partial l_u^\xi}{\partial E_\xi} n_u^\xi + \frac{\partial l_d^\xi}{\partial E_\xi} n_d^\xi + \frac{\partial l_f^\xi}{\partial E_\xi} n_f^\xi, \\ \frac{\partial L_\xi}{\partial \sigma_\xi} &= \frac{\partial l_u^\xi}{\partial \sigma_\xi} n_u^\xi + \frac{\partial l_d^\xi}{\partial \sigma_\xi} n_d^\xi + \frac{\partial l_f^\xi}{\partial \sigma_\xi} n_f^\xi \end{aligned} \quad (6.19)$$

wobei hier alle Ableitungen in der rechten Seiten explizit und die Fraktionen ebenfalls in jedem Rechenschritt bekannt sind. \dot{n}_u^ξ , \dot{n}_d^ξ und \dot{n}_f^ξ in Gl. (6.18) ergeben sich aus den Ratengleichungen (6.2). Das in Orientierungsrichtung wirkende elektrische Feld E_ξ ist durch $E_\xi = E_i e_{1i}^\xi$ gegeben, somit gilt

$$\dot{E}_\xi = \dot{E}_i e_{1i}^\xi + \dot{\xi} E_j e_{2j}^\xi \quad (6.20)$$

Es bleibt noch $\dot{\sigma}_\xi$ in Gl. (6.18) anzugeben. Zunächst ermitteln wir σ_ξ aus der Koordinatentransformation des äußeren Spannungstensors t_{ij} auf das um ξ gedrehte \underline{e}_1^ξ - \underline{e}_2^ξ -System und erhalten

$$\sigma_\xi = t_{11} \cos^2 \xi + t_{22} \sin^2 \xi + t_{12} \sin 2\xi. \quad (6.21)$$

Daraus bestimmt sich $\dot{\sigma}_\xi$ zu

$$\dot{\sigma}_\xi = \dot{t}_{11} \cos^2 \xi + \dot{t}_{22} \sin^2 \xi + \dot{t}_{12} \sin 2\xi + ((t_{22} - t_{11}) \sin 2\xi + 2t_{12} \cos 2\xi) \dot{\xi}. \quad (6.22)$$

Man beachte dabei, daß ξ und $\dot{\xi}$ nach Gl. (6.12) und Gl. (6.13) selbst Funktionen von ξ_0 , F_{ij} und \dot{F}_{ij} sind.

Wir kennen nun die rechte Seite von Gl. (6.18) und haben alle nötigen Beziehungen um die Ratengleichung für den Deformationsgradienten (6.9) zu lösen.

6.3 Zusammenfassung der Gleichungen

Wir führen zunächst folgende Abkürzungen ein

$$\begin{aligned} I^{cc} &:= \int_0^{2\pi} g(\xi, t) \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos^2 \xi \right) d\xi, & I^{ss} &:= \int_0^{2\pi} g(\xi, t) \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \sin^2 \xi \right) d\xi, \\ I^{cs} &:= \int_0^{2\pi} g(\xi, t) \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos \xi \sin \xi \right) d\xi, & I &:= \int_0^{2\pi} g(\xi, t) \dot{\xi} d\xi. \end{aligned}$$

Der Satz von Integro-Differentialgleichungen läßt sich damit angeben als:

$$\begin{aligned} \dot{F}_{11} &= I^{cc} F_{11} + (I^{cs} - I) F_{21} \\ \dot{F}_{12} &= I^{cc} F_{12} + (I^{cs} - I) F_{22} \\ \dot{F}_{21} &= (I^{cs} + I) F_{11} + I^{ss} F_{21} \\ \dot{F}_{22} &= (I^{cs} + I) F_{12} + I^{ss} F_{22} \\ \dot{n}_u^\xi &= -e^{-\frac{\Psi_{uf}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_u^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT}} n_u^\xi \\ &\quad + e^{-\frac{\Psi_{uf}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_f^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT}} (1 - n_u^\xi - n_d^\xi) \\ \dot{n}_d^\xi &= -e^{-\frac{\Psi_{df}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_d^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT}} n_d^\xi \\ &\quad + e^{-\frac{\Psi_{df}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_f^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT}} (1 - n_u^\xi - n_d^\xi) \end{aligned} \quad (6.23)$$

Die Polarisation des Polykristalls ergibt sich mit Gl. (6.3)₁ aus den Polarisationen der einzelnen Kristallite zu

$$P_i(t) = \int_0^{2\pi} g(\xi, t) P_\xi(t) e_{1i}^\xi d\xi. \quad (6.24)$$

Die rechten Seiten von (6.23) sind bekannte Funktionen der Größen

$$F_{ij}, \dot{F}_{ij}, n_{u,d,f}^\xi, \dot{n}_{u,d,f}^\xi, t_{ij}, \dot{t}_{ij}, E_i, \dot{E}_i, T, \quad (6.25)$$

wenn die potentiellen Energien wie in (6.1)_{1,2,3} und die Verteilungsfunktion $G(\xi_0)$ der Referenzkonfiguration gegeben sind. Man beachte, daß die dritte Ratengleichung für n_f^ξ wegen $n_f^\xi(t) = (1 - n_u^\xi(t) - n_d^\xi(t))$ redundant ist. Um das System (6.23) numerisch zu lösen, muß man die Orientierungen ξ diskretisieren. Falls wir die Diskretisierung in ν Orientierungen durchführen, erhalten wir vier Differentialgleichungen für die Komponenten des Deformationsgradienten plus 2ν Gleichungen für \dot{n}_u^ξ und \dot{n}_d^ξ . Wir können damit die sechs Integro-Differentialgleichungen in $4 + 2\nu$ gewöhnliche Differentialgleichungen erster Ordnung überführen. Man beachte, daß die rechten Seiten wegen $\dot{\xi}$ und \dot{L}_ξ (siehe Gl. (6.13), Gl. (6.18) und Gl. (6.22)) die zeitlichen Ableitungen der Komponenten des Deformationsgradienten F_{ij} und der Fraktionen n_u und n_d enthalten und wir somit zunächst ein implizites System vorliegen haben. Da aber diese Abhängigkeiten linear in \dot{F}_{ij} , \dot{n}_u und \dot{n}_d sind, kann man das System in eine explizite Form überführen, allerdings ist das resultierende System äußerst komplex. Wir werden dies umgehen und das System numerisch dadurch lösen, daß wir alle Werte von zeitlichen Ableitungen in den rechten Seiten aus dem vorherigen Rechenschritt verwenden (\rightarrow Anhang A).

6.4 Hysteresen unter zweiachsiger Belastung

Wir wollen das Modell auf den Fall einer ferroelektrischen Probe anwenden, die in ihrer Referenzkonfiguration aus einem einzigen Kristallit mit einer Orientierung von 60° besteht ($\xi_0 = \frac{\pi}{3}$) und eine vertikale Höhe L_y bei einer Grundfläche L_x^2 aufweist, siehe Abb. 6.4. Sie wird in 1-Richtung mit einer mechanischen Last $K_x(t)$ und in 2-Richtung mit einem elektrischen Feld $E_y(t)$ und einer Kraft $K_y(t)$ belastet.

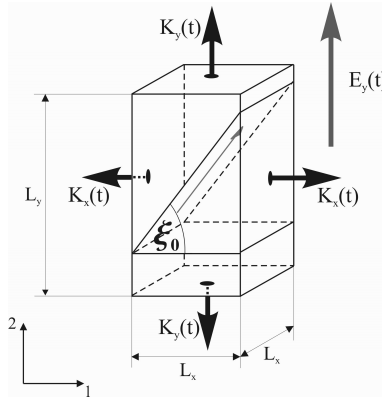


Abbildung 6.4: Ferroelektrische Probe mit einer einzigen Orientierung unter zweiachsiger Belastung.

Die Verteilungsfunktion der Referenzkonfiguration ist durch

$$G(\xi_0) = \delta\left(\frac{\pi}{3} - \xi_0\right) \quad (6.26)$$

gegeben. Der äußere Spannungstensor lautet

$$t_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{K_x(t)}{L_x L_y F_{22}} & 0 \\ 0 & \frac{K_y(t)}{L_x^2 F_{11}} \end{pmatrix}_{ij} \quad (6.27)$$

und die wirksame Spannung aus Gl. (6.21) wird damit zu

$$\sigma_\xi = \frac{K_x(t)}{L_x L_y F_{22}} \cos^2 \xi + \frac{K_y(t)}{L_x^2 F_{11}} \sin^2 \xi. \quad (6.28)$$

Der Erwartungswert für die Polarisierung in 2-Richtung lautet mit Gl. (6.24) und Gl. (6.3)₁

$$P_2 = (p_u^{\xi, \min} n_u^\xi + p_d^{\xi, \min} n_d^\xi + p_f^{\xi, \min} n_f^\xi) \sin \xi. \quad (6.29)$$

Das zu lösende Gleichungssystem (6.23) vereinfacht sich zu

$$\begin{aligned}
\dot{F}_{11} &= \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos^2 \xi \right) F_{11} + \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos \xi \sin \xi - \dot{\xi} \right) F_{21} \\
\dot{F}_{12} &= \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos^2 \xi \right) F_{12} + \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos \xi \sin \xi - \dot{\xi} \right) F_{22} \\
\dot{F}_{21} &= \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos \xi \sin \xi + \dot{\xi} \right) F_{11} + \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \sin^2 \xi \right) F_{21} \\
\dot{F}_{22} &= \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos \xi \sin \xi + \dot{\xi} \right) F_{12} + \left(\frac{1}{h} \dot{L}_\xi \sin^2 \xi \right) F_{22} \\
\dot{n}_u^\xi &= -e^{-\frac{\Psi_{uf}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_u^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT}} n_u^\xi \\
&\quad + e^{-\frac{\Psi_{uf}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_f^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT}} (1 - n_u^\xi - n_d^\xi) \\
\dot{n}_d^\xi &= -e^{-\frac{\Psi_{df}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_d^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT}} n_d^\xi \\
&\quad + e^{-\frac{\Psi_{df}^\xi(E_\xi, \sigma_\xi) - \Psi_f^{\xi, \min}(E_\xi, \sigma_\xi)}{kT}} (1 - n_u^\xi - n_d^\xi) \tag{6.30}
\end{aligned}$$

Für die numerische Behandlung führen wir dimensionslose Größen ein

$$\begin{aligned}
\tilde{\alpha} &= \frac{l_s^2}{\Psi_0} \alpha, & \tilde{\beta} &= \frac{l_s p_s}{\Psi_0} \beta, & \tilde{\gamma} &= \frac{p_s^2}{\Psi_0} \gamma, & \tilde{\alpha}_f &= \frac{l_s^2}{\Psi_0} \alpha_f, & \tilde{\gamma}_f &= \frac{p_s^2}{\Psi_0} \gamma_f, \\
\tilde{\Psi}^\xi &= \frac{\Psi^\xi}{\Psi_0}, & \tilde{l} &= \frac{l}{l_s}, & \tilde{h} &= \frac{h}{l_s}, & \tilde{p} &= \frac{p}{p_s}, & \tilde{t} &= \sqrt{\frac{\Psi_0}{m l_s^2}} t, \\
\tilde{\sigma}_\xi &= \frac{l_s A}{\Psi_0} \sigma_\xi, & \tilde{t}_{11} &= \frac{K_x(t) l_s A}{L_x L_y \Psi_0}, & \tilde{t}_{22} &= \frac{K_y(t) l_s A}{L_x^2 \Psi_0}, & \tilde{E}_\xi &= \frac{p_s}{\Psi_0} E_\xi, & \Theta &= \frac{k}{\Psi_0} T.
\end{aligned} \tag{6.31}$$

und behalten die Modellparameter aus (5.2) (ergänzt mit $\tilde{h} = 0.7$) bei und berechnen im folgenden Hysteresen unter zweiachsiger Belastung.

Dazu legen wir ein konstantes schwaches elektrisches Feld $\tilde{E}_0 > 0$ an, um die *up*-Konfiguration gegenüber dem *down*-Zustand zu bevorzugen, ohne einen Umpolungsprozeß einleiten zu können. Die Probe wird mit einer vertikalen mechanischen Last $\tilde{t}_{22}(t)$ belastet und wir interessieren uns für den Fall einer gleichzeitigen konstanten lateralen Druck- ($\tilde{t}_{11} < 0$) bzw. Zuglast ($\tilde{t}_{11} > 0$). Diese Belastung entspricht bis auf die laterale Komponente im Wesentlichen dem in Abschnitt 5.5 besprochenen Fall.

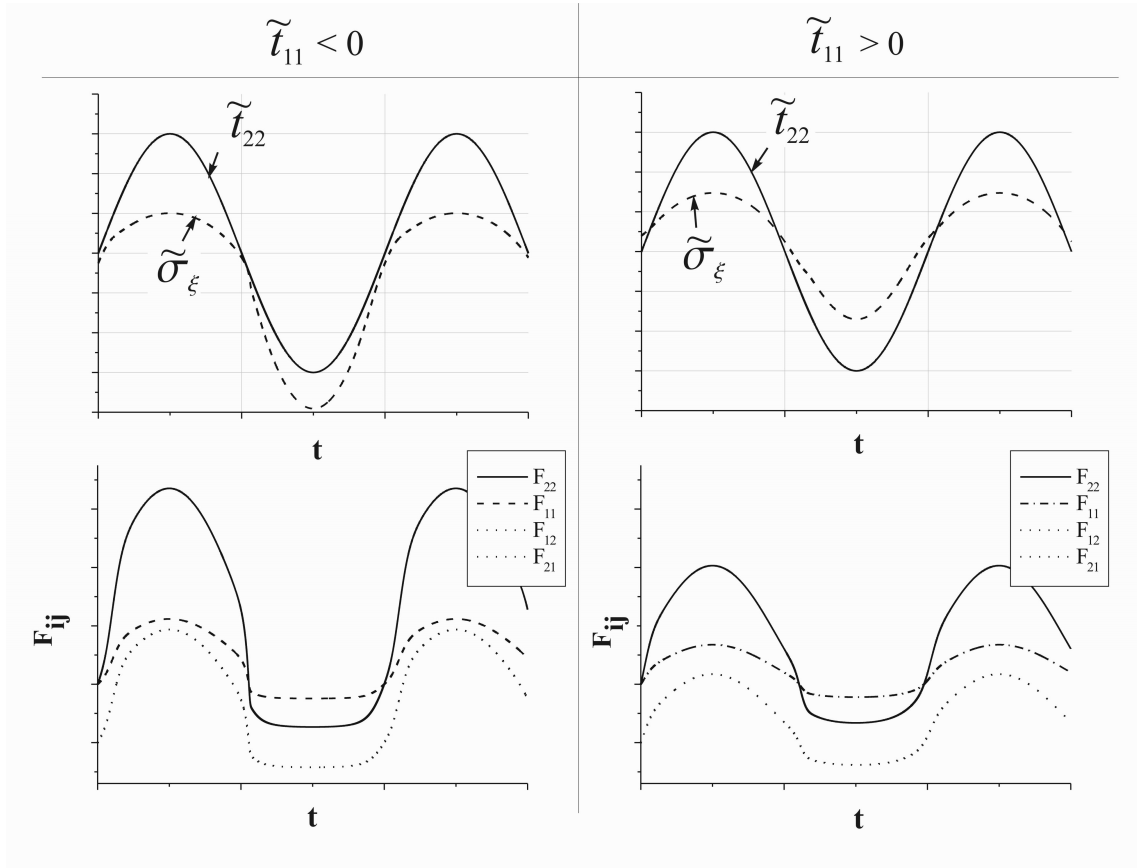


Abbildung 6.5: Deformationsgradient aufgrund mechanischer Belastung $\tilde{\tau}_{22}(t)$ unter einer konstanten lateralen Kompression ($\tilde{\tau}_{11} < 0$) bzw. Zuglast ($\tilde{\tau}_{11} > 0$) und aufgrund eines schwachen positiven elektrischen Feldes. Die numerische Rechnung ergibt, daß F_{12} und F_{21} gleich sind.

Die Abb. 6.5 zeigt die Belastung $\tilde{\tau}_{22}(t)$, die resultierende wirksame Last $\tilde{\sigma}_\xi$ und die Komponenten des Deformationsgradienten. Wir erkennen, daß für $\tilde{\tau}_{11} < 0$ die wirksame Last $\tilde{\sigma}_\xi$ stets kleiner ist als im Fall $\tilde{\tau}_{11} > 0$. Somit bevorzugt $\tilde{\tau}_{11} < 0$ den *flat*-Zustand und während der Umwandlung in *up*-Zellen durch eine Zuglast $\tilde{\tau}_{22}(t) > 0$ erfolgt eine größere Längenänderung als im Fall $\tilde{\tau}_{11} > 0$. Daraus folgen höhere Werte für die Komponenten des Deformationsgradienten. Zwar sind die einzelnen Zellen im Fall $\tilde{\tau}_{11} < 0$ kürzer und man könnte vermuten, daß der Deformationsgradient dann kleiner ist, dies wird allerdings von der Vergrößerung der Probenlänge durch den Umpolungsvorgang deutlich überlagert. In Abb. 6.6 sind die Deformation $F_{22} - 1$ (links) und die vertikale Polarisation \tilde{P}_2 (rechts) dargestellt, wobei an der Ordinatenachse $-\tilde{\tau}_{22}$ aufgetragen ist. Wir starten gemäß Abb. 6.5 mit einer Zugbelastung und wandeln vorhandene *flat*-Zellen in *up*-Zellen um. Die Probe erfährt dabei eine größere Deformation im Fal-

le der simultanen lateralen Druckbelastung gegenüber einer entsprechenden lateralen Zuglast. Der Umpolungsprozeß ist bei großer Zuglast $\tilde{\tau}_{22}$ abgeschlossen und wir beobachten piezoelektrisches Verhalten. Nachdem die Last $\tilde{\tau}_{22}$ auf Null zurückgefahren ist, stellt sich eine remanente Deformation und eine remanente Polarisation ein. Der Einfluß der lateralen Belastung auf den Wert der bleibenden Polarisation ist gering, wohingegen er sich bei der Deformation deutlich zeigt. Die Probe erfährt anschließend eine steigende vertikale Drucklast bei der die *up*- Zellen in den *flat*-Zustand überführt werden, welches von einer starken Verkürzung begleitet wird. Sie ist stärker für $\tilde{t}_{11} < 0$, da mehr Zellen umwandeln als für $\tilde{t}_{11} > 0$. Nachdem der Vorgang der lastinduzierten Transformation abgeschlossen ist, tritt das piezoelektrische Verhalten in den Vordergrund. Dabei sind die elastischen Zweige im Last-Deformations-Diagramm nicht linear (auch wenn dies im Zugbereich mit bloßem Auge kaum zu sehen ist). Dies ist eine Folge des Auftretens der Komponenten F_{11} und F_{22} in dem Ausdruck für die wirksame Spannung in Gl. (6.28). In beiden Hysteresen ist deutlich die Verringerung ($\tilde{t}_{11} < 0$) bzw. Vergrößerung ($\tilde{t}_{11} > 0$) der notwendigen Drucklast für den Übergang *up* \rightarrow *flat* zu sehen. Entsprechend gilt für die Transformation *flat* \rightarrow *up* eine Anhebung ($\tilde{t}_{11} < 0$) bzw. eine Absenkung ($\tilde{t}_{11} > 0$) der korrespondierenden Fließlast.

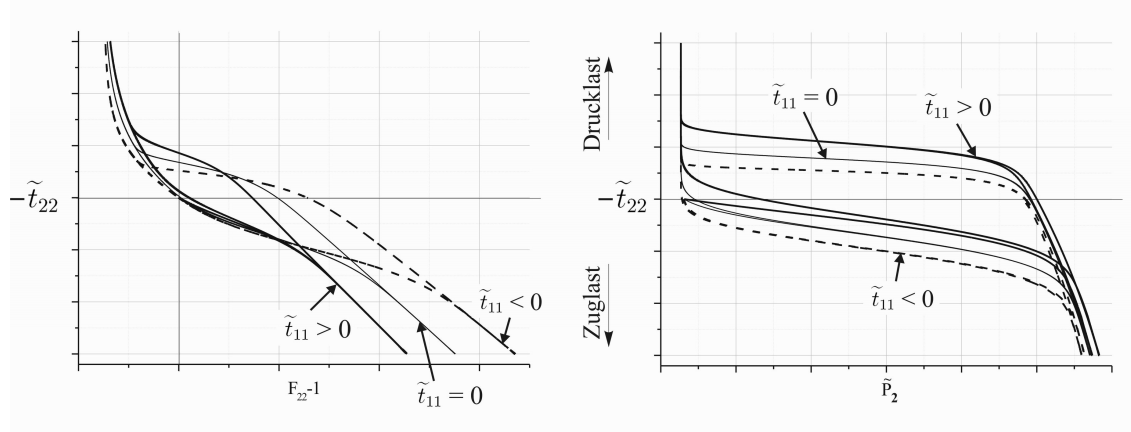


Abbildung 6.6: Hysteresen unter einer Last $\tilde{t}_{22}(t)$ und einer konstanten lateralen Belastung $\tilde{t}_{11} < 0$ bzw. $\tilde{t}_{11} > 0$ (dünne Kurven entsprechen $\tilde{t}_{11} = 0$).

Das Modell liefert im Wesentlichen zwei neue Aspekte zu den im Kapitel 5 besprochenen Effekten. Es sind die Nichtlinearität in den piezoelektrischen Bereichen und der Einfluß der lateralen Belastung auf die Fließgrenzen. Es wird daher darauf verzichtet, alle Effekte hier noch einmal zu demonstrieren, zumal es einleuchtend ist, daß aufgrund der Modellierung eines Kristallits mit dem eindimensionalen Modell, die Eigenschaften des Modells der zweidimensionalen Beschreibung vererbt werden.

6.5 Anmerkungen zum zweidimensionalen Modell

In den Rechnungen hat sich herausgestellt, daß ohne eine kinematische Bedingung die Kombination $\frac{F_{21} \cos \xi_0 + F_{22} \sin \xi_0}{F_{11} \cos \xi_0 + F_{12} \sin \xi_0}$ konstant bleibt und sich damit nach Gl. (6.12) die Orientierung ξ ebenfalls nicht geändert hat. Da auch die Orientierung des Kristalllits die auf ihn wirkende mechanische Spannung und das wirksame elektrische Feld beeinflusst, ist dieser Effekt nicht in die berechneten Hysteresen in Abb. 6.6 eingeflossen. Man erkennt ebenfalls in Abb. 6.5, daß alle Komponenten des Deformationsgradienten stets gleichzeitig zu- und abnehmen. Dies ist eine Folge der Struktur der rechten Seiten von (6.23)_{1,2,3,4} bei der jeder Term stets das gleiche Vorzeichen hat und konsequenterweise gilt im Allgemeinen $\det \underline{\underline{F}} \neq 1$.

Wir geben eine kinematische Bedingung vor, z.B. daß die Stirnflächen ihre Orientierung nicht ändern. Mit anderen Worten: Jeder vertikal gerichtete Normalenvektor $n_i = \begin{pmatrix} 0 \\ n_2 \end{pmatrix}$ bleibt nach einer Deformation vertikal und damit ist $F_{12} = 0$. Es ergibt sich für den im vorangegangenen Abschnitt besprochenen Fall aus Gl. (6.23)₂

$$\dot{\xi} = \frac{1}{h} \dot{L}_\xi \cos \xi \sin \xi. \quad (6.32)$$

Mit den Beziehungen (6.18) und (6.22) liefert dies eine Bedingung für \dot{t}_{12}

$$\begin{aligned} \dot{t}_{12} = & -\frac{1}{\frac{\partial L_\xi}{\partial \sigma_\xi} \sin 2\xi} \left(\frac{2h\dot{\xi}}{\sin 2\xi} + \frac{\partial L_\xi}{\partial E_\xi} \dot{E}_\xi + l_u^\xi \dot{n}_u^\xi + l_d^\xi \dot{n}_d^\xi + l_f^\xi \dot{n}_f^\xi \right. \\ & \left. + \frac{\partial L_\xi}{\partial \sigma_\xi} \dot{t}_{11} \cos^2 \xi + \dot{t}_{22} \sin^2 \xi + ((t_{22} - t_{11}) \sin 2\xi + 2t_{12} \cos 2\xi) \dot{\xi} \right), \end{aligned} \quad (6.33)$$

d.h. man muß nun zusätzlich eine Schubspannung aufbringen um die kinematische Bedingung $F_{12} = 0$ zu gewährleisten. In den Rechnungen ist ξ dann nicht mehr konstant, allerdings wird durch die nach Gl. (6.33) berechnete Schubspannung t_{12} die Orientierung zu Null reduziert und die Probe extrem komprimiert. Dies ist ebenfalls eine Konsequenz der Struktur der Ratengleichungen für den Deformationsgradienten und ursächlich dafür ist die reine Eindimensionalität der Modellierung eines Kristalllits. Dies ist ein Aspekt der in der zweidimensionalen Beschreibung noch weitere Beachtung erfordert. Wir begnügen uns in dieser Arbeit damit, die zwei grundsätzlichen Effekte der Nichtlinearität und der Verschiebung von Fließgrenzen bei zweiachsiger Belastung demonstriert zu haben.

Kapitel 7

Energiebilanz

Wir haben bei den Berechnungen der Hysteresen stets isotherme Fälle behandelt, so daß eine Gleichung für die Temperatur T nicht notwendig gewesen ist. Im Modell für die zweiachsige Belastung (Kapitel 6) wurde die Notwendigkeit dadurch eliminiert, daß wir wie im eindimensionalen Modell (Abschnitt 4.2) angenommen haben, daß die Erwartungswerte der Längen der einzelnen *up*-, *down*- und *flat*-Zellen durch die Minima der entsprechenden Potentialtöpfe gegeben sind. Damit hängt der Erwartungswert für die Länge L_ξ einer Zelle in einem Kristallit mit der Orientierung ξ nur vom elektrischen Feld E_ξ , der mechanischen Spannung σ_ξ und den Fraktionen der Zellen ab. Bei der zeitlichen Ableitung von L_ξ in Gl. (6.18) taucht daher die zeitliche Ableitung \dot{T} nicht auf, für die wir sonst eine Gleichung angeben müssten. Der Vollständigkeit halber wird nun die Gleichung zur Berechnung der Temperatur angegeben.

7.1 Eindimensionales Modell

Der erste Hauptsatz lautet unter Vernachlässigung der kinetischen Energie

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + NF\dot{L} + NE\dot{P}, \quad (7.1)$$

dabei ist U die innere Energie und \dot{Q} stellt die Wärmeleistung dar. Die beiden Terme $NF\dot{L}$ und $NE\dot{P}$ geben die Beiträge der Kraft F und des elektrischen Feldes E wieder. P und L sind gemäß (4.13)_{1,2} die Erwartungswerte der Polarisierung und der Länge einer Zelle, wobei N Zellen vorliegen. Wir verwenden das Newtonsche Gesetz $\dot{Q} = -W(T - T_e)$ zur Beschreibung der Wärmeleistung mit der Wärmeübergangszahl W und der Außentemperatur T_e .

Die innere Energie besteht aus der mit den entsprechenden Fraktionen gewichteten Summe der Erwartungswerte der potentiellen Energien $\langle \Phi_{pot}^u \rangle$, $\langle \Phi_{pot}^d \rangle$ und $\langle \Phi_{pot}^f \rangle$

der drei Zelltypen *up*, *down* und *flat* und einem thermischen Anteil CT mit der Wärmekapazität C :

$$U = N \left(n_u \langle \Phi_{pot}^u \rangle + n_d \langle \Phi_{pot}^d \rangle + n_f \langle \Phi_{pot}^f \rangle \right) + CT. \quad (7.2)$$

Die potentiellen Energien sind gemäß (4.5), (4.6) und (4.7) durch

$$\begin{aligned} \Phi_{pot}^u(p, l) &= \alpha(l - l_s)^2 - \beta(l - l_s)(p - p_s) + \gamma(p - p_s)^2 \\ \Phi_{pot}^d(p, l) &= \alpha(l - l_s)^2 + \beta(l - l_s)(p + p_s) + \gamma(p + p_s)^2 \\ \Phi_{pot}^f(p, l) &= \alpha_f(l - l_f)^2 + \gamma_f(p - p_s)^2 \end{aligned} \quad (7.3)$$

gegeben. Aus den Bedingungen $\frac{\partial \Phi_{pot}^\delta}{\partial l} = F$ und $\frac{\partial \Phi_{pot}^\delta}{\partial p} = E$ erhalten wir die Gleichgewichtswerte der Längen $l_\delta^{\min}(E, F)$ und der Polarisationen $p_\delta^{\min}(E, F)$ der einzelnen Zelltypen ($\delta = \{u, d, f\}$) (analog zu (4.3)). Die Gleichgewichtswerte der potentiellen Energien der Zellen ergeben sich damit zu $\Phi_{pot}^{\delta, \min} = \Phi_{pot}^\delta(p_\delta^{\min}, l_\delta^{\min})$ und wir können die Erwartungswerte $\langle \Phi_{pot}^\delta \rangle$ angeben als

$$\langle \Phi_{pot}^\delta \rangle = \frac{\int_{W_\delta} \Phi_{pot}^\delta(p, l) e^{-\frac{\Phi_{pot}^\delta(p, l) - \Phi_{pot}^{\delta, \min}}{kT}} dp dl}{\int_{W_\delta} e^{-\frac{\Phi_{pot}^\delta(p, l) - \Phi_{pot}^{\delta, \min}}{kT}} dp dl}. \quad (7.4)$$

Die Zellen fluktuieren um ihre Gleichgewichtswerte und wir nehmen in guter Näherung an, daß das Maximum der Integranden scharf ist. Damit können wir $\langle \Phi_{pot}^\delta \rangle$ durch $\Phi_{pot}^{\delta, \min}$ ersetzen und die innere Energie lautet

$$U = N \left(n_u \Phi_{pot}^{u, \min} + n_d \Phi_{pot}^{d, \min} + n_f \Phi_{pot}^{f, \min} \right) + CT, \quad (7.5)$$

man beachte dabei, daß die Gleichgewichtswerte der potentiellen Energien $\Phi_{pot}^{\delta, \min}$ Funktionen von E und F sind. Durch das Einsetzen von (7.5) und (4.13) in (7.1) erhalten wir Ausdrücke der Form

$$n_\delta \frac{\partial \Phi_{pot}^{\delta, \min}}{\partial F} N \dot{F} + n_\delta \frac{\partial \Phi_{pot}^{\delta, \min}}{\partial E} N \dot{E} \quad (7.6)$$

auf der linken Seite von (7.1) und Ausdrücke der Form

$$n_\delta N F l_\delta^{\min} + n_\delta N E p_\delta^{\min} \quad (7.7)$$

auf der rechten Seite von (7.1). Die Ableitungen $\frac{\partial \Phi_{pot}^{\delta, \min}}{\partial F}$ und $\frac{\partial \Phi_{pot}^{\delta, \min}}{\partial E}$ in (7.6) liefern die Gleichgewichtswerte der Länge und der Polarisierung einer Zelle des Typs δ . Damit gibt (7.6) die Leistung der äußeren Lasten für die Zellen des Typs δ wieder. (7.7) liefert ebenfalls die Leistung der äußeren Lasten, so daß sich (7.6) und (7.7) gegenseitig aufheben. Wir erhalten die Gleichung für die Temperatur zu

$$c\dot{T} = -w(T - T_e) - \left[(\Psi_u^{\min} - \Psi_f^{\min})\dot{n}_u + (\Psi_d^{\min} - \Psi_f^{\min})\dot{n}_d \right], \quad (7.8)$$

wobei wir sie mit $\frac{1}{N}$ multipliziert und $c := \frac{C}{N}$ und $w := \frac{W}{N}$ eingeführt haben. Die eckige Klammer in (7.11) gibt den Beitrag der latenten Wärmen wieder, die beim Umpolungsprozeß freiwerden. (7.8) vervollständigt den Satz von Differentialgleichungen (4.11) aus Abschnitt 4.3 und falls wir T_e, c, w und Anfangswerte für n_u, n_d, T vorgeben, können wir das neue Gleichungssystem aus (4.11) und (7.8) lösen.

Wir demonstrieren den Einfluß der Leistung der latenten Wärmen, indem wir eine Polarisationshysterese und eine Schmetterlingshysterese mit den Modellparametern gemäß Tabelle 5.2 einmal isotherm berechnen und dann Gl. (7.8) in Betracht ziehen. Wir machen dazu die Temperaturgleichung gemäß Tabelle 5.1, $\tilde{c} = \frac{c}{k}$ und $\tilde{w} = \sqrt{\frac{\Psi_0}{mk^2l_s^2}}w$ dimensionslos. Die Abb. 7.1 zeigt von links oben nach rechts unten die äußere Belastung, die Fraktionen der Zelltypen, die Leistung der latenten Wärmen, den Temperaturverlauf, die Polarisationshysterese und die Schmetterlingshysterese. Man erkennt an den Peaks, daß die latenten Wärmen bei den Umpolungsvorgängen frei werden und wir entsprechend auch eine Temperaturerhöhung feststellen. Bei der Berechnung der Hysteresen wurden die Koeffizient \tilde{c} und \tilde{w} so gewählt, daß der Einfluß der Wärmeleitung sehr schwach ist und der Einkristall beim Umpolungsvorgang warm genug werden kann, um eine deutliche Abweichung vom isothermen Fall zu beobachten. Wir erkennen im Temperaturverlauf (Abb. 7.1 Mitte rechts), daß die maximale Temperatur um 20% größer als die vorgegebene Außentemperatur Θ_e ist. Es konnten zwar keine Messungen von Temperaturänderungen während des Umpolungsvorgangs in der Literatur gefunden werden, wir nehmen jedoch an, daß eine 20%ige Temperaturerhöhung zu hoch ist. Bei kleineren Änderungen um ca. 5%, sind die Unterschiede zum isothermen Fall vernachlässigbar klein. Wir möchten hier den grundsätzlichen Einfluß herausstellen und betrachten den Fall der großen Temperaturänderung. Wie in Abschnitt 5.2 besprochen wurde, führt eine höhere Temperatur zu schmaleren Hysteresen und wir erkennen den Effekt in der Polarisations- und in der Schmetterlingshysterese in Abb. 7.1 wieder.

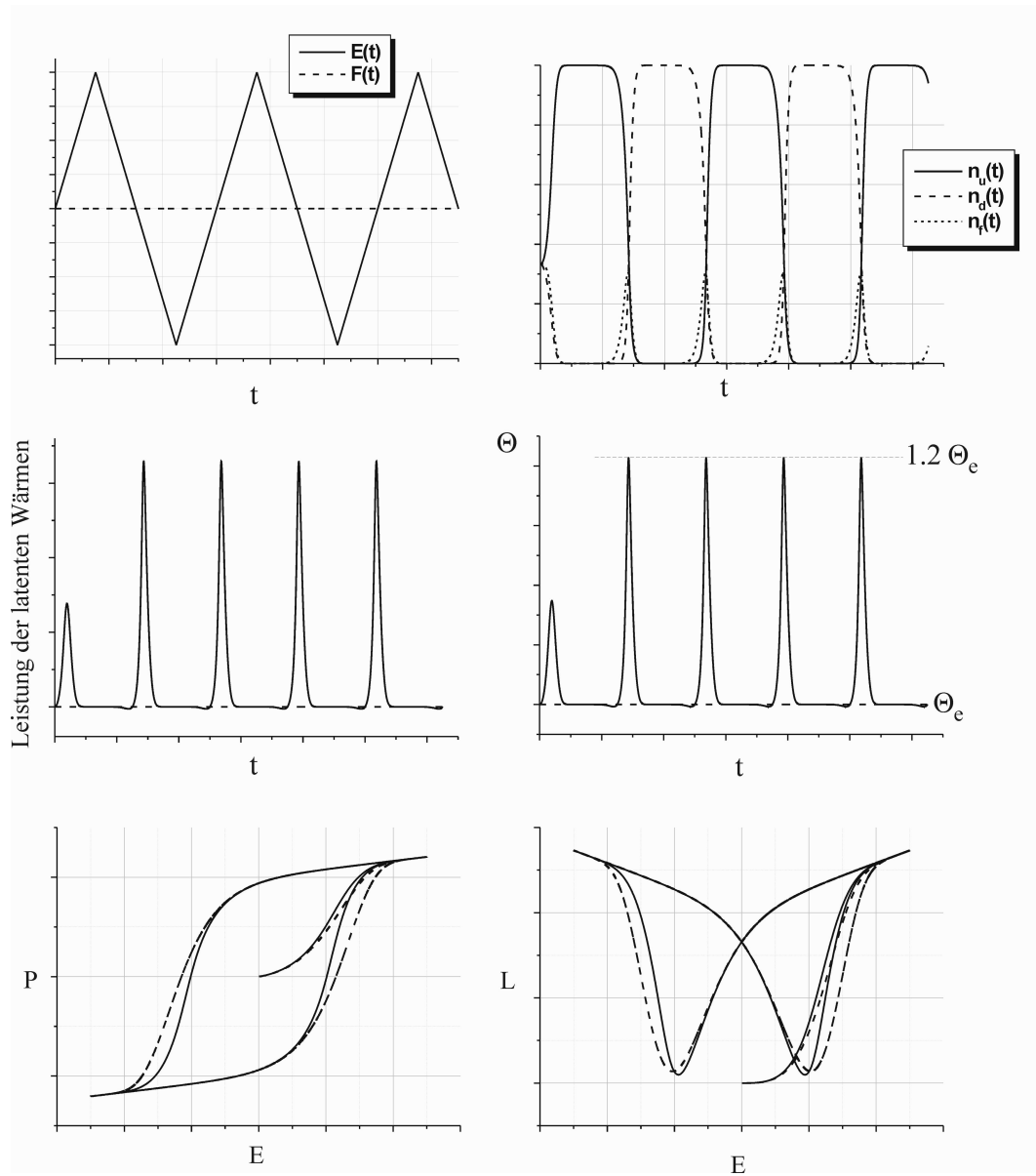


Abbildung 7.1: *Hysteresen unter Berücksichtigung der Leistung der latenten Wärmen und der äußeren Lasten (gestrichelte Hysteresen entsprechen dem isothermen Fall).*

Im Abschnitt 5.5 haben wir isotherme Hysteresen aufgrund einer zyklischen mechanischen Belastung und eines schwachen und konstanten positiven elektrischen Feldes berechnet und erweitern dies nun mit der Temperaturgleichung. Man erkennt in Abb. 7.2 ebenfalls die schmalere Hysteresen aufgrund der Temperaturerhöhung während des Umpolungsprozesses. Die etwas größere Polarisierung im Zugbereich resultiert aus der höheren Anzahl von *up*-Zellen die beim Umpolungsprozeß bei höherer Temperatur aus dem *flat* Zustand entstehen.

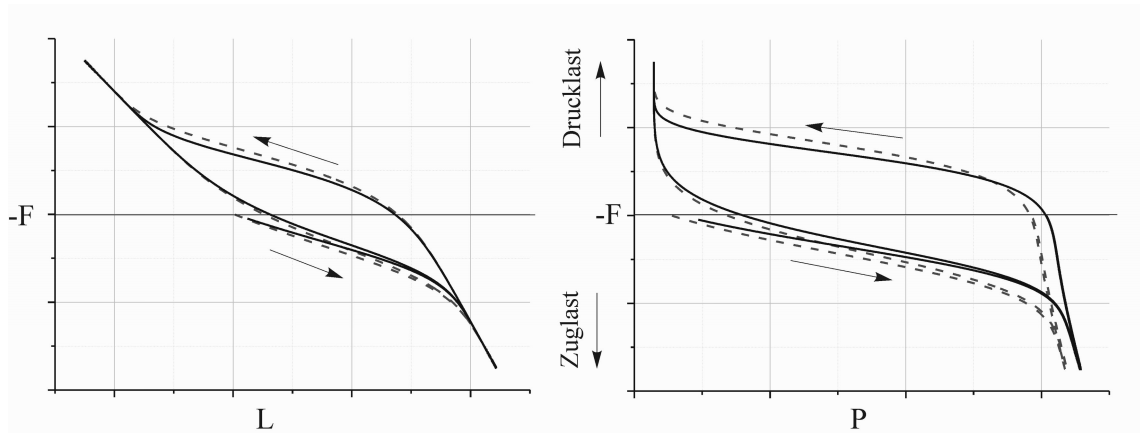


Abbildung 7.2: *Hysteresen aufgrund einer alternierenden mechanischen Belastung (gestrichelte Hysteresen zeigen den isothermen Fall).*

7.2 Zweidimensionales Modell

Wir geben die Gleichung zur Bestimmung der Temperatur für den im Abschnitt 6.4 berechneten zweiachsigen Belastungsfall an. Dort wurde ein Körper, der aus einem einzigen Kristallit besteht, mit einer Kraft K_x in 1-Richtung und einer Kraft K_y in 2-Richtung belastet. Zusätzlich wurde ein elektrisches Feld E_y in 2-Richtung angelegt. Die Energiebilanz hat nun die Form

$$\frac{dU}{dt} = -W(T - T_e) + K_x \dot{L}_x + K_y \dot{L}_y + E_y \dot{P}_y, \quad (7.9)$$

dabei sind \dot{L}_x und \dot{L}_y die Geschwindigkeiten in 1- bzw. 2-Richtung. Sie sind mit der Geschwindigkeit des Kristallits über $\dot{L}_x = N \dot{L}_\xi \cos \xi$ und $\dot{L}_y = N \dot{L}_\xi \sin \xi$ verknüpft. Entsprechend gilt mit der Kraft F_ξ in Kristallitrichtung für die Kräfte $K_x = F_\xi \cos \xi$ und $K_y = F_\xi \sin \xi$. Damit entspricht die Summe $K_x \dot{L}_x + K_y \dot{L}_y$ in (7.9) dem Ausdruck $N F_\xi \dot{L}_\xi$. Analog erhält man für $E_y \dot{P}_y$ in (7.9) den Ausdruck $N E_\xi \dot{P}_\xi$, wobei L_ξ und P_ξ

durch (6.3)_{1,2} gegeben sind. Die innere Energie lautet gemäß (7.5)

$$U = N \left(n_u \Phi_{pot}^{u,\min,\xi} + n_u \Phi_{pot}^{d,\min,\xi} + n_u \Phi_{pot}^{f,\min,\xi} \right) + CT. \quad (7.10)$$

Damit ergibt sich die Gleichung für die Temperatur zu

$$c\dot{T} = -w(T - T_e) - \left[(\Psi_u^{\min,\xi} - \Psi_f^{\min,\xi}) \dot{n}_u^\xi + (\Psi_d^{\min,\xi} - \Psi_f^{\min,\xi}) \dot{n}_d^\xi \right]. \quad (7.11)$$

Sie hat bis auf den Index ξ in der eckigen Klammer die gleiche Form wie (7.8), da wir den Kristallit der Orientierung ξ mit dem eindimensionalen Modell behandeln. Der Einfluß der latenten Wärmen ist qualitativ gleich den in Abb. 7.1 und Abb. 7.2 dargestellten Fällen.

Kapitel 8

Experimente

Wir stellen hier Messungen zusammen, um einen qualitativen Vergleich mit den berechneten Hysteresen zu ermöglichen. Bis auf Abb. 8.2, die aus [41] stammt, sind die Bilder der Dissertation von Dayu Zhou [45] entnommen.

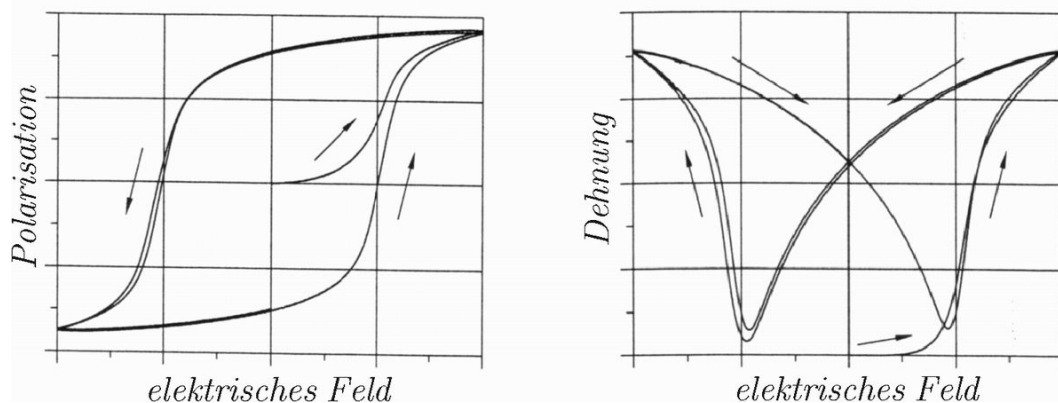


Abbildung 8.1: Messungen der Polarisationshysterese (links) und der Schmetterlingshysterese (rechts).

Die Abbildung 8.1 zeigt die gemessene Polarisations- und die Schmetterlingshysterese einer PZT-Keramik (Blei-Zirkonat-Titanat) ohne mechanische Belastung und wir erkennen, daß die berechneten Hysteresen z.B. in Abb. 5.1 das Verhalten qualitativ gut wiedergeben.

Unsere Rechnungen im Abschnitt 5.2 haben schmalere Hysteresen bei höheren Temperaturen ergeben (Abb. 5.2). Die Abbildung 8.2 zeigt die Polarisationshysterese eines Triglyzinsulfat-Kristalls bei verschiedenen Temperaturen. Sie wird mit zunehmender Temperatur schmaler und ab 49°C ist die zugehörige Curie-Temperatur überschritten, bei der die spontante Polarisierung verschwindet. Wir beobachten ferner, daß gleichzei-

tig der Betrag der Polarisierung abnimmt. Dies ist in unserem Modell nicht sichtbar, da wir keine Temperaturabhängigkeit für die spontane Polarisierung der Elementarzellen angenommen haben.

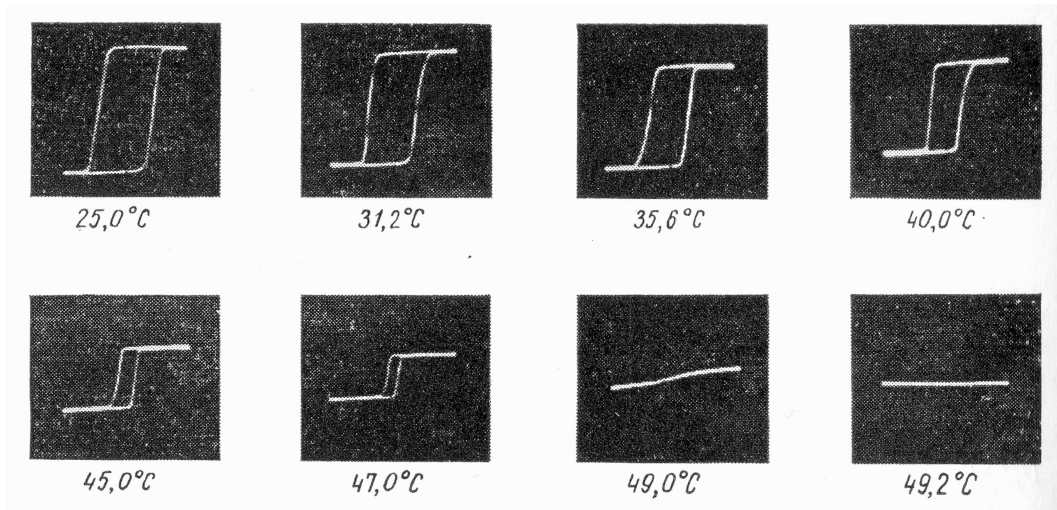


Abbildung 8.2: Temperaturabhängigkeit der Polarisationshysterese eines Triglyzinsulfat-Kristalls.

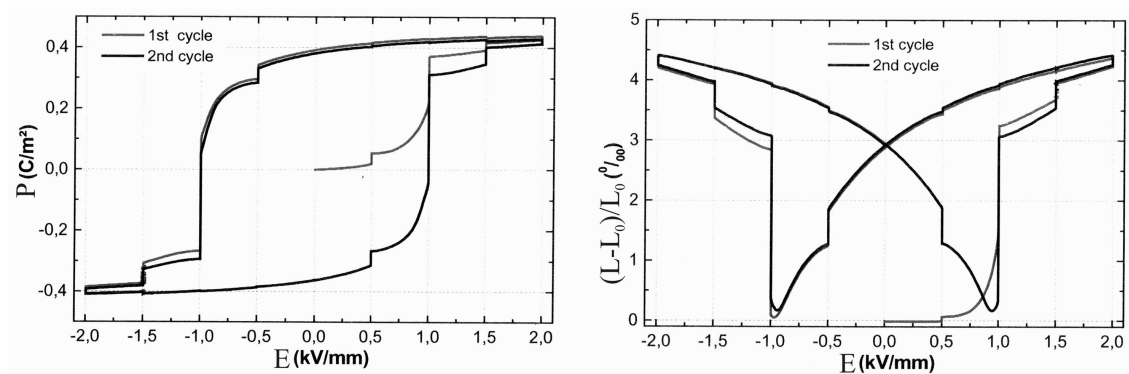


Abbildung 8.3: Relaxation von Polarisation und Länge bzw. Dehnung.

D. Zhou hat in einem Experiment das elektrische Feld an bestimmten Positionen konstant gehalten und die daraus resultierenden Hysteresen sind in Abbildung 8.3 wiedergegeben. Die senkrechten Linien sind keine plötzlichen Sprünge, sondern zeigen die Relaxation der Polarisation und der Länge nachdem das elektrische Feld konstant gehalten wurde. Unser Modell liefert in Abb. 5.8 ein qualitativ ähnliches Verhalten.

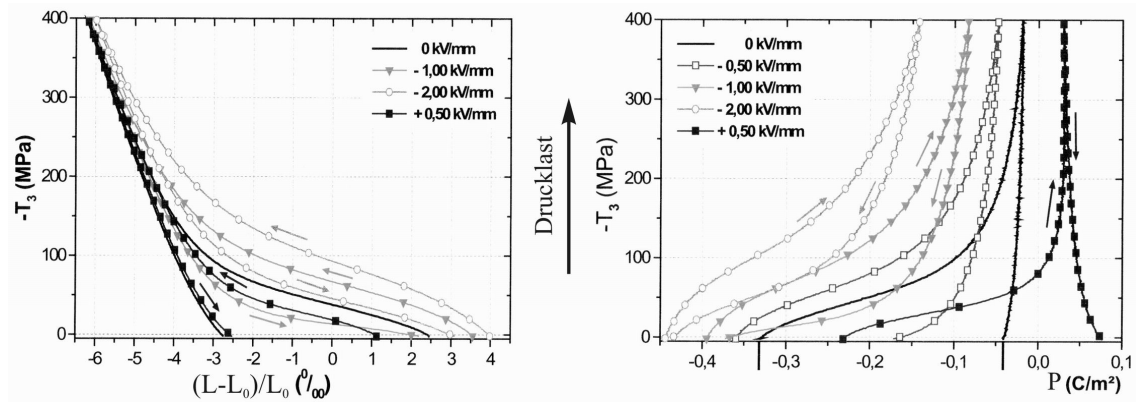


Abbildung 8.4: *Hysteresen unter mechanischer Drucklast und konstantem elektrischen Feld.*

Ein weiterer denkbarer Belastungsfall ist in Abb. 8.4 dargestellt. Die PZT-Probe wird mit einer Drucklast beaufschlagt und wir sehen den lastinduzierten Umpolungsvorgang im Last-Dehnungs-Diagramm (links) und im Last-Polarisations-Diagramm (rechts) wieder. Die Probe wird gleichzeitig mit einem unterschiedlich starken elektrischen Feld belastet und wir sehen eine Erhöhung der Fließlasten für den Umpolungsvorgang bei höheren Feldern. Die Polarisation verschiebt sich bei einem größeren negativen elektrischen Feld erwartungsgemäß ebenfalls in den negativeren Bereich. Die korrespondierenden berechneten Hysteresen finden sich in Abb. 5.7.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben in dieser Arbeit ein Modell zur qualitativen Beschreibung des komplexen Verhaltens von Ferroelektrika vorgestellt. Unser Modell erfasst dabei den piezoelektrischen Effekt und den hysteresebehafteten Umpolungsprozeß in solch einem Material. Das Modell ist in der Lage eine simultane und zeitabhängige Belastung durch ein elektrisches Feld, eine mechanische Last und die Temperatur zu berücksichtigen und ermittelt die Polarisierung und die Länge der Probe als Funktion der Zeit. Wir betrachten dazu die physikalischen Eigenschaften der Elementarzellen eines Bariumtitanat-Ferroelektrikums ($BaTiO_3$) und erachten diese als Basis für unsere Beschreibung. Die Eigenschaften werden durch eine potentielle Energie repräsentiert und der Umpolungsvorgang wird über thermische Aktivierung modelliert.

Zunächst betrachten wir isotherme Hysteresen für den eindimensionalen Fall. Wir geben ein zyklisches elektrisches Feld vor und beobachten Polarisations- und Schmetterlingshysteresen, die sich aus der Auftragung der Polarisierung über dem elektrischen Feld bzw. der Länge über dem elektrischen Feld ergeben, nachdem die Zeit eliminiert wurde. Die Hysteresen werden durch verschiedene Temperaturen verändert und die Ratenabhängigkeit kann gezeigt werden. Das Modell demonstriert ferner den Einfluß einer simultan aufgebrachten mechanischen Zug- und Druckbelastung, der sich insbesondere in unterschiedlichen Längenänderungen während des Umpolungsprozesses zeigt. Es sind Relaxationseigenschaften zu beobachten und Asymmetrien treten bei gleichzeitiger Belastung durch ein zyklisches elektrisches Feld und eine zyklische mechanische Kraft auf. Wir können auch eine reine alternierende mechanische Belastung aufbringen und erhalten Last-Dehnungs- und Last-Polarisations-Diagramme. Wir können Fließlasten für die Umpolung darstellen und den Einfluß eines elektrischen Feldes auf diese demonstrieren.

Das eindimensionale Modell wird anschließend auf eine zweidimensionale Betrachtung erweitert, um den Einfluß einer zweiachsigen Belastung zu beschreiben. Wir be-

rechnen den Deformationsgradienten und die Polarisierung unter einer konstanten lateralen Zug- und Drucklast und beobachten die Verschiebung der Fließlasten und Nichtlinearität in den elastischen Bereichen der Hysteresen.

Nachdem wir isotherme Hysteresen berechnet haben, geben wir die Differentialgleichung für die Temperatur aus der Bilanz der inneren Energie für den eindimensionalen und den zweidimensionalen Fall an, dabei haben wir den Beitrag des elektrischen Feldes und der Polarisierung zu berücksichtigen. Über die Temperaturgleichung kommen die latenten Wärmen beim Umpolungsprozeß zum Vorschein und beeinflussen die Hysteresen. Wir vermuten, daß der Effekt nicht sehr groß ist und betrachten die Annahme der Isothermie als akzeptabel, zumal die Berücksichtigung der Temperaturänderung durch die Leistung der äußeren Lasten und der latenten Wärmen keine qualitativ neuen Aspekte zum Materialverhalten beitragen.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell ist rein qualitativ, womit eine weiterführende Arbeit konsequenterweise quantitative Ergebnisse ins Blickfeld nehmen muss, insbesondere ist die Temperatur für die thermische Aktivierung unrealistisch hoch. Wir haben die Domänenstruktur bzw. den energetischen Beitrag der Domänenwände nicht berücksichtigt. Eine Möglichkeit wäre die Behandlung dieses Aspekts wie sie für Formgedächtnislegierungen in [36] angewendet wurde. Dort wurde der energetische Beitrag der Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen auf makroskopischer Ebene eingeführt und anschließend in die Übergangswahrscheinlichkeiten der mikroskopischen Betrachtung übertragen. Ein weiterer Effekt der im vorliegenden Modell nicht berücksichtigt wurde, ist die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisierung und der spontanen Längenänderung. Diese Effekte sind allerdings von sekundärem Charakter und ihre Einführung liefert keine neuen qualitativen Eigenschaften, oder anders ausgedrückt, ihre Abwesenheit hat die Fähigkeiten des Modells keinesfalls beeinträchtigt. Sie liefern im Wesentlichen Verfeinerungen und werden für die weitere quantitative Betrachtung von Wert sein.

Die Erweiterung des eindimensionalen Modells auf eine zweiachsige Belastung bedarf weiterer Untersuchung, da wir in Kapitel 6 festgestellt haben, daß die Struktur des Gleichungssystems keine Volumenerhaltung liefert und eine kinematische Bedingung praktisch zur Kollabierung der Probe führt. Unabhängig davon liefert die zweiachsige Formulierung des Modells die wichtigen Effekte der Nichtlinearität in den elastischen Bereichen und den Einfluß auf die Fließlasten.

Anhang A

Numerische Berechnung der Hysteresen

Die Vorgehensweise zur numerischen Berechnung der Hysteresen wird in diesem Abschnitt beschrieben und wir behandeln zunächst das isotherme eindimensionale Modell aus Kapitel 4 und anschließend erörtern wir die isotherme zweiachsige Belastung aus Kapitel 6.

A.1 Eindimensionaler Fall

Das Programm zur Berechnung der Polarisierung und der Länge aufgrund eines äußeren elektrischen Feldes, einer mechanischen Last und der Temperatur wurde in der Programmiersprache C geschrieben und enthält als Hauptkern einen Löser für gewöhnliche Differentialgleichungen erster Ordnung. In unserem Fall sind dies die Ratengleichungen (4.12) für die Fraktionen von *up*- und *down*-Zellen.

Wir haben das frei verfügbare Paket CVODE [10],[11] verwendet. Es basiert auf einem linearen Mehrschrittverfahren. Sei das Differentialgleichungssystem aus m -Gleichungen für die Größe $y_i(t)$ ($1 \leq i \leq m$) mit den Anfangswerten y_{i0} durch

$$y'_i(t) = f_i(t, y_j(t)) \quad y_i(t_0) = y_{i0} \quad (\text{A.1})$$

gegeben, dann lautet die allgemeine Vorschrift für solch ein Verfahren

$$\sum_{k=0}^{K_1} \alpha_{n,k} y_{i,n-k} + h_n \sum_{k=0}^{K_2} \beta_{n,k} f(t_{n-k}, y_{i,n-k}) = 0. \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist $y_{i,n}$ die approximierten Lösung von $y_i(t_n)$ zur Zeit t_n . $h_n = t_n - t_{n-1}$ stellt die Zeitschrittweite dar und es ist $\alpha_{n,0} = -1$. Die Konstanten $\alpha_{n,k}$ und $\beta_{n,k}$ hängen

von dem verwendeten Verfahren und seiner Ordnung q ab. In dem Löser sind zwei Verfahren verankert: zum einen das Adams-Moulton-Verfahren, das sich aus $K_1 = 1$ und $K_2 = q$ ergibt und zum anderen haben wir das BDF-Verfahren q -ter Ordnung mit $K_1 = q$ und $K_2 = 0$ zur Verfügung. Wir haben das BDF-Verfahren 5. Ordnung gewählt, da es für steife Differentialgleichungen geeignet ist, wobei die 5. Ordnung im Löser standardmäßig eingestellt ist und die Konstanten $\alpha_{n,k}$ und $\beta_{n,k}$ von ihm bestimmt werden. Mit diesen Konstanten $\alpha_{n,k}$, $\beta_{n,k}$, $K_1 = 5$ und $K_2 = 0$ ergibt sich aus Gl. (A.2) ein Gleichungssystem zur Bestimmung von $y_{i,n}$, das intern mit einem Newton-Iterations-Verfahren gelöst wird, zusätzlich ermittelt der Löser selbständig eine geeignete Zeitschrittweite.

Damit wir unser Differentialgleichungssystem (4.12) lösen können, muss der Löser die rechten Seiten zu jedem Zeitschritt ausrechnen können. Man bedenke, daß alle Größen in den Rechnungen dimensionslos sind und wir aufgrund der einfacheren Schreibweise im folgenden die Tilden über den Größen aus Tabelle 5.1 weglassen. Wir gehen bei der Berechnung wie folgt vor:

1. Die Modellparameter gemäß Tabelle 5.2 und die Anfangswerte n_u^0 und n_d^0 werden aus einer Datei eingelesen. Zusätzlich enthält die Datei dimensionslose Größen, die für die Bestimmung der von außen vorgegebenen Lasten E und F als Funktionen der Zeit notwendig sind. Dabei handelt es sich um die Amplituden, die Anzahl der Zyklen, die Startzeit $t_{Start} = 0$ und die Dauer der Belastung $t_{Ende} - t_{Start}$. Die Werte liefern z.B. einen Belastungsfall wie er in Abb. 5.1 oben links dargestellt ist.
2. Wir lassen eine Zeitschleife von $t = t_{Start}$ mit einem Inkrement Δt bis $t = t_{Ende}$ laufen. Zu jedem Zeitschritt berechnet der Löser n_u und n_d zum Zeitpunkt $t + \Delta t$, dabei werden die nachfolgenden Schritte (a.-e.) durchgeführt.
 - (a) Mit den unter 1.) eingelesenen Werten kennt der Löser zu jedem Zeitpunkt die äußeren Lasten E und F . Damit lassen sich die Koordinaten $(p_\delta^{\min}, l_\delta^{\min})$ der potentiellen Energien Ψ_δ (4.5), (4.6) und (4.7) mit $\delta = \{u, d, f\}$ mittels explizit bekannter Ausdrücke berechnen. Die Minima Ψ_δ^{\min} ergeben sich aus $\Psi_\delta(p_\delta^{\min}, l_\delta^{\min}, E, F)$.
 - (b) Es fehlen noch die Höhen der Energiebarrieren Ψ_{uf} und Ψ_{ud} . Die Gleichungen der Schnittkurven (erinnere dicke Linien in Abb. 4.4) zwischen den Potentialtöpfen sind in der Form $l = l(p)$ analytisch bekannt. Ψ_{uf} bzw. Ψ_{df} ist das Minimum entlang der Schnittkurve der Potentialtöpfe Ψ_u bzw. Ψ_d und Ψ_f . Die Gleichungen für die Minima sind nicht explizit bekannt und müssen

numerisch bestimmt werden. Wir ermitteln sie mit Hilfe eines Bisektionsverfahrens und erhalten die Koordinaten $(p_{uf}^{\min}, l_{uf}^{\min})$ und $(p_{df}^{\min}, l_{df}^{\min})$. Damit berechnen wir $\Psi_{uf} = \Psi_f(p_{uf}^{\min}, l_{uf}^{\min}, E, F)$ und $\Psi_{df} = \Psi_f(p_{df}^{\min}, l_{df}^{\min}, E, F)$.

- (c) Mit den Schritten a.) , b.) und 1.) sind zu jedem Zeitpunkt die rechten Seiten bekannt und eine Näherungslösung für n_u und n_d wird gemäß des BDF-Verfahrens vom Löser iterativ ermittelt, wobei der Löser die Zeitschrittweite als Δt annimmt. Mit einer internen Fehlerkontrolle reduziert der Löser gegebenenfalls die Zeitschrittweite und wiederholt die Schritte a.), b.) und c.).
- (d) Ist die Lösung konvergiert, werden die Werte $n_u(t + \Delta t)$ und $n_d(t + \Delta t)$ ausgegeben. Da die Werte $(p_\delta^{\min}, l_\delta^{\min})$ mit $\delta = \{u, d, f\}$ zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ wegen 1.) bekannt sind, können wir gemäß Gl. (4.13) die Polarisation $P(t + \Delta t)$ und die Länge $L(t + \Delta t)$ bestimmen.
- (e) Die Zeit $t + \Delta t$, das elektrische Feld, die mechanische Kraft, die Länge, die Polarisation und die Fraktionen zur Zeit $t + \Delta t$ werden als Zeile in eine Ergebnisdatei geschrieben.

A.2 Zweiachsige Belastung

Bei den Rechnungen zur isothermen zweiachsigen Belastung haben wir das Gleichungssystem (6.30) zu lösen. Das Programm aus dem vorherigen Abschnitt wurde modifiziert und in die Programmiersprache Fortran 90 mit einem anderen Löser RADAU5 übersetzt, da sich dadurch die Rechenzeit für das wesentlich komplexere System deutlich reduzieren ließ. RADAU5 kann über die Webseite von E.Hairer [20] bezogen werden. Der Löser basiert auf einem impliziten Runge-Kutta-Verfahren 5.Ordnung und ermittelt automatisch eine adaptive Zeitschrittweite mit einem Newton-Iterationsverfahren ([21],[22]). Die allgemeine Formel für ein implizites Runge-Kutta-Verfahren n -ter Ordnung mit der Schreibweise aus Gl. (A.1) und der Zeitschrittweite h lautet

$$y_i(t+h) = y_i(t) + h \sum_{j=1}^n c_j k_j \quad (\text{A.3})$$

$$\text{mit } k_j = f(t + b_j h, y(t) + h \sum_{m=1}^n a_{j,m} k_m),$$

wobei die $n(n+2)$ Konstanten $a_{j,m}$, b_j und c_j von der Ordnung n des Verfahrens abhängen und sich aus sog. Butcher-Tableaus [6],[22] ermittelt lassen. Die Größen $a_{j,m}$, b_j , c_j und die Berechnungen für k_j sind im Löser verankert.

Wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, haben wir in den rechten Seiten ebenfalls zeitliche Ableitungen von F_{ij} , n_u und n_d , so daß wir eigentlich ein System abweichend von Gl. (A.1) in der Form

$$y'_i(t) = f_i(t, y_j(t), y'_j(t)) \quad y_i(t_0) = y_{i0} \quad i = 1..m$$

vorliegen haben. Das System wird wie folgt gelöst, wobei wieder alle Größen dimensionslos sind und wir der Einfachheit halber keine Tilden über die Größen schreiben:

1. Die Modellparameter gemäß Tabelle 5.2 und die Anfangswerte n_u^0 und n_d^0 werden aus einer Datei eingelesen. Wir setzen ferner die Anfangswerte $F_{ij} = \delta_{ij}$ und $\dot{F}_{ij} = 0$ und die Orientierung $\xi_0 = \frac{\pi}{3}$. Wie im eindimensionalen Fall enthält die Datei die Amplituden, die Anzahl der Zyklen, die Startzeit $t_{Start} = 0$ und die Dauer der Belastung $t_{Ende} - t_{Start}$ zur Vorgabe eines Belastungsfalls $t_{11}(t)$, $t_{22}(t)$ und $E(t)$, wie er z.B. in Abb. 6.5 dargestellt ist.
2. Der Löser RADAU5 bestimmt die Näherungslösungen für $F_{ij}(t)$, $n_u(t)$ und $n_d(t)$ für $t_{Start} < t < t_{Ende}$. Er ermittelt aufgrund der integrierten adaptiven Schrittweitensteuerung eigenständig den nächsten Zeitschritt h und gibt die Lösung zum Zeitpunkt $t+h$ aus. Zur Bestimmung der rechten Seiten werden folgende Schritte durchgeführt:
 - (a) Mit den Werten aus 1.) kann der Löser die Orientierung ξ mittels Gl. (6.12) bestimmen und damit die effektiven Belastungen E_ξ und σ_ξ berechnen. Aus den potentiellen Energien $\Psi_{u,d,f}^\xi$ (6.1)_{1,2,3} lassen sich dann die Koordinaten $(p_{u,d,f}^{\xi,\min}, l_{u,d,f}^{\xi,\min})$ der entsprechenden Minima ermitteln.
Die Minima $\Psi_{u,d,f}^{\xi,\min}$ ergeben sich aus $\Psi_{u,d,f}^\xi(p_{u,d,f}^{\xi,\min}, l_{u,d,f}^{\xi,\min}, E_\xi, \sigma_\xi)$.
 - (b) Die Höhen der Energiebarrieren Ψ_{uf}^ξ und Ψ_{ud}^ξ werden wie im eindimensionalen Fall als Minima der potentiellen Energie entlang der Schnittkurven der Potentialtöpfe bestimmt.
 - (c) Mit a.) und b.) kennen wir \dot{n}_u^ξ , \dot{n}_d^ξ und $\dot{n}_f^\xi = -\dot{n}_u^\xi - \dot{n}_d^\xi$.
 - (d) Wir bestimmen $\dot{\xi}$ mittels Gl. (6.13) und verwenden für \dot{F}_{ij} die abgespeicherten Werte der rechten Seiten aus dem letzten Zeitschritt. (Zu Beginn der Rechnung sind dies gerade die Anfangswerte $\dot{F}_{ij} = 0$.)
 - (e) Da wir ξ und $\dot{\xi}$ kennen, ermitteln wir \dot{E}_ξ und $\dot{\sigma}_\xi$ über die Gleichungen (6.20) und (6.22).

- (f) Wir haben nun alle Werte $(l_u^{\xi,\min}, l_d^{\xi,\min}, l_f^{\xi,\min}, E_\xi, \dot{\sigma}_\xi, \dot{n}_u^\xi, \dot{n}_d^\xi)$, die für die Bestimmung der letzten noch unbekannten Größe \dot{L}_ξ notwendig sind, und erhalten sie aus Gleichung (6.18), wobei die auftretenden Ableitungen explizit bekannte Ausdrücke sind.
- (g) Mit den Schritten a.) bis f.) sind die rechten Seiten des Gleichungssystems (6.30) bekannt, und RADAU5 kann die Lösung zur Zeit $t + h$ bestimmen.
- (h) Wir berechnen mittels Gl. (6.29) und der Lösung den Erwartungswert für die Polarisierung P_2 und schreiben die interessierenden Werte

$$t, E_2, t_{22}, t_{11}, F_{ij}, P_2, n_u^\xi, n_d^\xi, n_f^\xi$$

als Zeile in eine Datei.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Achenbach, T. Atanackovic, I. Müller, "A model for memory alloys in plane strain ", *Int.J.Solid Structures Vol. 22*, No. 2, pp.171-193, 1986
- [2] E. Bassiouny, G.A. Maugin, "Thermodynamical formulation for coupled electro-mechanical hysteresis effects-IV. Combined electromechanical loading ", *Int. J. Eng. Sci.* 27, pp. 989-1000, 1989
- [3] K. Battacharya, E. Burcsu, G. Ravichandran, "Observation of domain motion in single-crystal barium titanate under combined electromechanical loading conditions ", *IUTAM Sym. on Mechanics of Martensitic Phase Transformations in Solids - Hong Kong*, 2001
- [4] K. Bhattacharya, Y.C. Shu, "Domain patterns and macroscopic behavior of ferroelectric materials ", *Phil Mag. B* 81:2021-2054, 2001
- [5] E. Burcsu, "Investigation of Large Strain Actuation in Barium Titanate", Dissertation, *Calif. Inst. of Tech.* Pasadena, 2001
- [6] J.C. Butcher, "The numerical analysis of ordinary differential equations - Runge-Kutta and general linear methods ", Wiley, Chichester etc., 1987
- [7] P.J. Chen, S.T. Montgomery, "A macroscopic theory for the existence of the hysteresis and butterfly loops in ferroelectricity ", *Ferroelectrics*, Vol. 23, pp. 199-208, 1980
- [8] P.J. Chen, P. S. Peercy, "One Dimensional Dynamic Electromechanical Constitutive Relations of Ferroelectric Materials ", *Acta Mechanica* 31, pp. 231-241, 1979
- [9] A.C.F. Cocks, R.M. McMeeking, "A phenomenological constitutive law for the behavior of ferroelectric ceramics ", *Ferroelectrics* 228, pp. 219-228, 1999
- [10] S.D. Cohen, A.C. Hindmarsh, "CVODE User Guide ", Lawrence Livermore National Laboratory, CULR-MA-118618, 1994

- [11] S.D. Cohen, A.C. Hindmarsh, CVODE Code, 1994, Erhältlich über www.netlib.org/ode
- [12] L. E. Cross, "Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications", *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* 34, pp. 2525-2532, 1995
- [13] M. Daglish, T. Kemmit, "Ferroelectric thin films - research, development and commercialisation", *IPENZ Vol. 27* No. 1/Gen, p. 168, 2000
- [14] Déri, Márta, "Ferroelectric Ceramics", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966
- [15] A.F. Devonshire, "Theory of barium titanate - Part I", *Phil. Mag.* 40, pp. 1040-1063, 1949
- [16] A.F. Devonshire, "Theory of barium titanate - Part II ", *Phil. Mag.* 42, pp. 1065-1079, 1951
- [17] A.F. Devonshire, "Theory of ferroelectrics ", *Phil. Mag. Suppl. (Advances in Physics)*, pp. 1040-1063, 1949
- [18] E. Fatuzzo, W.J. Merz, "Ferroelectricity ", North-Holland Publishing Co. Amsterdam, 1967
- [19] J.A. Gonzalo, B. Jiménez Diaz, "Ferroelectricity - The Fundamentals Collection", Wiley-VCH, ISBN 3-527-40486-4, 2005
- [20] E. Hairer, G. Wanner, RADAU5 Code, Juli 1996, Erhältlich über <http://www.unige.ch/math/folks/hairer/software.html>
- [21] E. Hairer, G. Wanner, "RADAU5 - an implicit Runge-Kutta code ", Report, Université de Genève, Dept. de mathématique, Genève, 1988
- [22] E. Hairer, G. Wanner, "Solving Ordinary Differential Equations. Stiff and Differential-Algebraic Problems. 2nd edition. ", Springer Series in Comput. Math., Vol. 14., 1996
- [23] J.E. Huber, N.A. Fleck, "Multi-axial electrical switching of a ferroelectric : theory vs. experiment ", *J. Mech. Phys. Solids.* 49, pp. 785-811, 2001
- [24] J.D. Jackson, "Classical electrodynamics - 3rd ed. ", John Wiley & Sons, ISBN 0-471-30938-X, 1998
- [25] B. Jaffe, W.R. Cook, "Piezoelectric Ceramics ", Academic Press, New York, 1971

- [26] H. Janocha, K. Kuhnen, "Ein neues Hysterese- und Kriechmodell für piezoelektrische Wandler ", *at-Automatisierungstechnik* Vol. 46, pp. 493-500, 1998
- [27] F. Jona, G. Shirane, "International Series of Monographs on Solid State Physics", Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris , 109-215, 1962
- [28] M. Kamlah, Z. Wang, "A Thermodynamically and Microscopically Motivated Constitutive Model for Piezoceramics", Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6880, Juli 2003
- [29] H. Kortendieck, "Entwicklung und Erprobung von Modellen zur Kriech- und Hysterese-Korrektur ", VDI Verlag, Düsseldorf, 1993
- [30] P. Krejci, K. Kuhnen, "Inverse Control of Systems with Hysteresis and Creep ", *IEEE Proc.-Control Theory Appl.* vol. 148, no. 3, pp. 185-192, 2001
- [31] C.M. Landis, "Fully Coupled, Multi-Axial, Symmetric Constitutive Laws for Polycrystalline Ferroelectric Ceramics ", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50/1, pp. 127-152, 2002
- [32] C.M. Landis, "Symmetric Constitutive Laws for Polycrystalline Ferroelectric Ceramics ", *Proceedings of the SPIE* 4333, pp. 271-278, 2001
- [33] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, "Electrodynamics of Continuous Media ", Pergamon Press, Oxford, 1960
- [34] I.D. Mayergoyz, "Mathematical Models of Hysteresis ", Springer-Verlag, New York, 1991
- [35] I.Müller, "Thermodynamics ", Pitman Publishing, ISBN 0-273-08577-8, 1985
- [36] I.Müller and S. Seelecke, "Thermodynamic Aspects of Shape Memory Alloys", pp. 1307-1355, *Mathematical and Computer Modelling* 34, 2001
- [37] P. Preisach, "Über die magnetische Nachwirkung ", *Zeitschrift für Physik* 94, pp. 277-302, 1938
- [38] S. Seeck, "Zyklische und nichtzyklische Ummagnetisierungsvorgänge von Ferromagnetika und ihre Darstellung im Preisach-Modell ", Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1994
- [39] N. Setter, E. L. Colla, "Ferroelectric Ceramics: Tutorial reviews, theory, processing and applications", pp. 1-85, MonteVerità, Zürich, 1993

- [40] R.C. Smith, S. Seelecke, Z. Ounaies, J. Smith, "A Free Energy Model for Hysteresis in Ferroelectric Materials ", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* Vol. 14, 2003
- [41] A. S. Sonin, B.A. Strukov, "Einführung in die Ferroelektrizität ", Reihe Wissenschaft, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1974
- [42] B.A. Strukov, A.P. Levanyuk, "Ferroelectric Phenomena in Crystals", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998
- [43] A. Visintin, "Differential Models of Hysteresis ", Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [44] H. Vogel, "Gerthsen Physik - 19. Aufl. ", Springer-Verlag, ISBN 3-540-62988-2, 1997
- [45] D. Zhou, "Experimental Investigation of Non-linear Constitutive Behavior of PZT Piezoceramics", Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6869, Juni 2003